MAY 19 1931

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ARRH.-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENRATH-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNER-PRAG, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FORSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HEINRICH-MARBURG, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-HALLE-SAALE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BRESLAU, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RABINOWITSCH-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNCHEN, SCHOKEN-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, SYRKIN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEIGSCHEIDER-WIEN, WERTHER-LEIPZIG, WESTHEIDER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

154. BAND, 3./4. HEFT

MIT 47 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben April 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Paul Günther und *Kyrill Weknc*, Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs und des Chlormonoxyds. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 1. 31) 193

Ida und *Walter Noddack*, Die Geochemie des Rheniums. (Eingegangen am 16. 2. 31) 207

Karl Schwarz, Überführungen und Überführungspotentiale in metallischen Lösungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 2. 31) . . . 245

Adolph J. Rabinowitsch und *E. B. Fodimann*, Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide. VIII. Ionenaustausch und kataphoretisches Potential. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 3. 31) 255

D. Talmud und *S. Suchowolskaja*, Stabilität des elementaren Schaumes. (Mit 22 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 10. 30) 277

P. Scherrer und *H. Staub*, Röntgenographische Untersuchung des Koagulationsvorganges bei kolloidem Golde. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 3. 31) 309

Stefan Procopiu, Die elektromotorische Kraft an bewegten Elektroden und das elektrokinetische Potential der Metalle. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 8. 30) 322

Bücherschau.

Fritz Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Theoretische Grundlagen und praktische Ausführung 332

W. J. Wernadsky, Geochemie in ausgewählten Kapiteln 333

E. Ruff, Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 334

H. Moser, Der Nutzglimmer, Natur, Vorkommen, Gewinnung, Verwendung 334

C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie. Bd. IV, Lieferung 20 und 21 . . . 335

Eingegangene Bücher 336

Druckfehlerberichtigung 336

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Alfons Klemenc und *Hans F. Hohn*, Über die Vorgänge in der Lösung und im Gasraum bei der Glimmlichtelektrolyse. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 3. 31.)

H. G. Grimm, Bemerkung zu der Arbeit von F. M. Schemjakin: Zur Frage der natürlichen Klassifikation chemischer Verbindungen. (Eingegangen am 26. 3. 31.)

Paul Kubelka und *Eugen Sövegjártó*, Die Kinetik der Oxydation von Benzoat mit Permanganat. (Eingegangen am 12. 4. 31.)

B. Bruns und *A. Pilajan*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. VI. Der Mechanismus der Adsorption von starken Säuren durch aktivierte Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 4. 31.)

W. Geffcken, Über die scheinbaren Molvolumina gelöster Elektrolyte I. (Mit 19 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 4. 31.)

A. Niburadse, Über die Leitfähigkeit von reinen Flüssigkeiten. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 31.)

Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs und des Chlormonoxyds.

Von

Paul Günther und Kyrill Wekua.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 31.)

Die Wärmetönung der Reaktion $2JH + Cl_2 = 2ClH + J_2$ wurde direkt gemessen, wobei der Umsatz titrimetrisch bestimmt wurde. Mit Hilfe der THOMSENschen Bildungswärme des Chlorwasserstoffs berechnet sich hieraus die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus festem Jod zu -5970 ± 50 cal. Die Bildungswärme von Chlormonoxyd wurde durch direkte Explosion zu -25100 ± 100 cal bestimmt. Hierbei wurde der Umsatz durch Messung des entstandenen Sauerstoffvolumens ermittelt.

I. Jodwasserstoff.

Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus Wasserstoff und festem Jod ist von J. THOMSEN[1]) und von M. BERTHELOT[2]) nur sehr indirekt durch Reaktionen in Lösung bestimmt worden, bei denen Jod als Bodenkörper auftrat. Dementsprechend stimmten die Messungen auch mangelhaft überein [−6036 cal (THOMSEN) bzw. −6400 cal (BERTHELOT)]. Zwei alte Messungen von FAVRE[3]) und von FAVRE und SILBERMANN[4]) weichen weit davon ab. Aus elektrochemischen Messungen von STEGMÜLLER[5]) errechnet sich mit Hilfe der von NAUMANN[6]) bestimmten Sublimationswärme des Jods (−14960 cal) −5019 cal. Bei hohen Temperaturen ist von M. BODENSTEIN[7]) durch Gleichgewichtsmessungen die Bildungswärme aus Wasserstoff und gasförmigem Jod bestimmt worden, doch lassen sich die Messungen nicht auf tiefe Temperaturen extrapolieren. Von W. NERNST[8]) ist eine Formel für das Jodwasserstoffgleichgewicht angegeben worden, die die Messungen BODENSTEINS bei hohen Temperaturen und die Messungen STEGMÜLLERS bei tiefen Temperaturen fast gleichermassen gut wiedergibt, und daraus berechnet sich die Bildungswärme bei Zimmer-

[1]) J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, S. 35. 1882. [2]) M. BERTHELOT, Thermochemie **2**, 56. 1897. [3]) P. A. FAVRE, C. r. **73**, 974. 1871. [4]) P. A. FAVRE und J. T. SILBERMANN, Lieb. Ann. **83**, 155. 1853. [5]) P. STEGMÜLLER, Z. Elektrochem. **16**, 90, 91. 1910. [6]) R. NAUMANN, Diss., Berlin 1907. [7]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **13**, 56. 1894. **22**, 1. 1897. P. STEGMÜLLER, Z. Elektrochem. **16**, 90. 1910. [8]) W. NERNST, Z. Elektrochem. **15**, 687. 1909.

temperatur mit Hilfe der NAUMANNschen Sublimationswärme zu −6086 cal in bemerkenswert guter Übereinstimmung mit dem THOMSENschen Wert.

Auf Anregung von Herrn Prof. BODENSTEIN ist nun die Bildungswärme des Jodwasserstoffs vergleichsweise direkt mit Hilfe der Reaktion

$$2HJ + Cl_2 = 2HCl + J_2$$

bestimmt worden.

Die Bildungswärme von HCl, die in die Berechnung eingeht, ist aus Versuchen J. THOMSENS[1]) mit hoher Genauigkeit bekannt. An Nebenreaktionen war nur die Bildung von Chlorjodverbindungen zu befürchten, die sich aber durch die Anwendung eines starken Überschusses von Jodwasserstoff vermeiden liess.

Apparatur.

Das Calorimeter war im wesentlichen nach den Angaben von H. v. STEINWEHR[2]) gebaut (vgl. Fig. 1, S. 195); es war in der Hauptsache derselbe Apparat, den F. HOFFMEISTER[3]) bei der Bestimmung der Bildungswärme von Tetrachlorkohlenstoff gebraucht hat. Es bestand aus einem grossen DEWAR-Gefäss, in dem zwei kleine DEWAR-Gefässe standen, nämlich eines zur Aufnahme des Reaktionsgefässes und der einen Lötstellenserie des Thermoelements und eines zum Aufnehmen der anderen Lötstellenserie mit einer grossen Wasserfüllung als Wärmekapazität. Der Wasserwert des Calorimeters wurde durch Eichung mit einer Chlorknallgasexplosion bestimmt. Um die Empfindlichkeit der Temperaturmessung gegenüber der von F. HOFFMEISTER gebrauchten Versuchsanordnung zu erhöhen, wurden 120 Lötstellen Kupfer-Konstantan auf jeder Seite verwandt. Die Lötstellen waren mit WOODschem Metall in sehr dünne Glasröhren eingesetzt und jeweils alle 120 in einer Messingkapsel mit WOODschem Metall zusammengefasst.

Die Messung der Thermokraft erfolgte durch ein Spiegelgalvanometer von ZERNIKE (Typ Zb, Kipp und Zonen, Delft), das in einer JULIUSschen Aufhängung ausreichend erschütterungsfrei stand. Der Gesamtwiderstand im Thermostromkreis betrug etwa 230 Ohm. So wurde bei einem Skalenabstand von etwa 2 m ein Ausschlag von

[1]) J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchung, Bd. II, S. 8. Leipzig 1882. [2]) H. v. STEINWEHR, Z. physikal. Ch. **38**, 185. 1901. [3]) F. HOFFMEISTER. Vgl. BODENSTEIN und GÜNTHER, Z. anorg. Ch. **39**, 877. 1926.

etwa 3·4 cm pro cal erreicht, was einer Temperaturerhöhung von etwa 0·0015° entsprach. Der Galvanometerausschlag pro Calorie war nur wenig grösser als bei HOFFMEISTER, aber da die Wärmekapazität des Calorimeters etwa dreimal grösser war, so wurden die durch nicht entsprechend vergrösserte Wärmeisolationsfehler bedingten Gänge wesentlich kleiner. Der gesamte Betrag der Gangkorrektion betrug in den günstigsten Fällen weniger als 1 % vom gesamten Effekt und stieg in den ungünstigsten Fällen auf etwa 15 %. Die Bestimmung dieser Korrektion konnte aber immer sehr genau erfolgen.

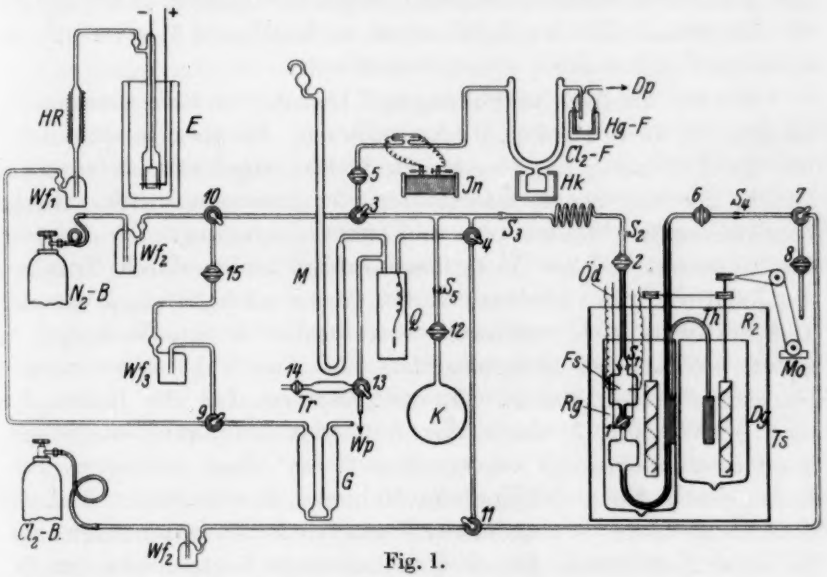


Fig. 1.

Die Gestalt des Reaktionsgefässes *Rg* zeigt Fig. 1. Es bestand aus zwei zylindrischen Glasgefässen, die durch ein mit einem Hahn absperrbares Kapillarrohr von 1 mm Weite miteinander verbunden waren. Das obere Gefäss war 7 cm hoch und 1·65 cm weit, das untere 3·5 cm hoch und ebenso weit. Im unteren, kleineren Gefäss befand sich Chlor unter verhältnismässig hohem Druck, im oberen eine relativ grosse Menge von Jodwasserstoff unter geringerem Druck. Der Kapillarhahn konnte von aussen mit Hilfe zweier Drähte aus Chromin, einer besonders schlecht wärmeleitenden Legierung, geöffnet und geschlossen werden. Auf Grund von Vorversuchen liess sich eine ziemlich genaue Dosierung der in den Jodwasserstoff einströmenden Chlor-

menge erreichen. Eine Rückdiffusion vom oberen Gefäss nach dem unteren war durch die Enge der Verbindungskapillare ausgeschlossen. Bei den Eichexplosionen mit Chlorwasserstoff befand sich im oberen Gefäss reiner Wasserstoff. Zur Zündung bei den Eichversuchen war noch eine kurze Platinfunkenstrecke angebracht, die nachweislich keine messbare Wärmemenge entwickelte.

Nach den Messversuchen wurde das gebildete Jod mit Jodkaliumlösung aus dem Reaktionsgefäss gespült, das zu diesem Zwecke oben durch Abheben eines eingeschliffenen Stopfens geöffnet werden konnte. Bei dem Herausnehmen des Reaktionsgefässes änderte sich natürlich die Wärmekapazität des Calorimeters, so dass jedem Messversuch ein besonderer Eichversuch vorangehen musste.

Wie im einzelnen die Füllung und Leerung des Reaktionsgefässes erfolgte, ist auch aus Fig. 1 zu entnehmen. Die Gase wurden in das mit der Diffusionspumpe evakuierte Gefäss eingelassen unter einem Druck, der mit einem Quarzmanometer gemessen wurde. Solche Druckmessungen dienten aber nur zur Orientierung. Die Messung des Umsatzes bei den Reaktionen erfolgt immer durch Titration des Jods bzw. des Chlorwasserstoffs. Wenn nach der Reaktion der Temperaturausgleich eingetreten war, wurden die Schliffe S_3 und S_4 gelöst, so dass das Reaktionsgefäss aus dem Calorimeter herausgenommen werden konnte. Der nichtkapillare Teil des Rohres bis zum Absperrhahn 2 wurde nun mit Jodkaliumlösung ausgespült. Nach dieser Reinigung wurden etwa 20 cm^3 einer 0·03 norm. Jodkaliumlösung durch Öffnung des Hahnes 2 in den oberen Teil des Reaktionsgefässes, in dem immer Unterdruck herrschte, eingesaugt. Bei dieser Arbeitsweise konnte kein Jod durch Verdampfung der Bestimmung entgehen. Nach dem Einbringen der Jodkaliumlösung wurde der eingeschliffene Deckel S_1 des Reaktionsgefässes gelöst und die möglichst gering gehaltene Menge Dichtungsfett sorgfältig entfernt. Nur der obere Rand des Schliffes war gefettet. Diese Handgriffe waren von Wichtigkeit, weil selbst durch geringe Mengen Fett beim Ausgiessen der Jod-Jodkaliumlösung nachweisbare Mengen von Jod zurückgehalten wurden. Das Gefäss wurde zweimal mit Jodkaliumlösung ausgespült. In dem kapillaren Zwischenstück des Reaktionsgefässes bis zum Hahn sammelte sich immer etwas Jodkaliumlösung an, die beim Spülen mangelhaft ausgewechselt wurde. Diese sehr kleine Flüssigkeitsmenge wurde schliesslich mit einer kapillaren Glasspitze herausgesaugt.

Die Titration erfolgte mit einer etwa 0·03 norm. Natriumthiosulfatlösung aus einer Bürette, die noch 0·01 cm bequem zu schätzen erlaubte. Wenn auch die Ablesung der ausgelaufenen Flüssigkeitsmenge auf $1^0/_{00}$ genau war, so war ein Übertitrieren infolge der Tropfengrösse doch unvermeidlich. Der Thiosulfatüberschuss wurde nunmehr mit einer 0·005 norm. Jodlösung aus einer entsprechenden Bürette zurücktitriert.

Bei den zeitlich vorangehenden Eichversuchen wurde statt des Jodwasserstoffs in das obere Gefäss Wasserstoff eingelassen, dessen Druck wieder orientierend mit dem Quarzmanometer gemessen wurde. Bei der Vermischung der Gase durch Öffnung des Kapillarhahnes war es hier erstrebenswert, einen Überschuss von Chlor in das obere Gefäss einzulassen, damit nach der Explosion kein freier Wasserstoff mehr vorhanden sein konnte. Der gebildete Chlorwasserstoff wurde nämlich nachher mit Stickstoff, der durch den oberen Teil des Reaktionsgefässes eingeführt wurde, herausgedrückt, so dass dem Explosionsprodukt damit auch noch neues Chlor aus der Rohrleitung beigemischt wurde. Um hier eine Nachreaktion mit Wasserstoff auszuschliessen, musste der völlige Verbrauch des Wasserstoffs verbürgt sein.

Nach der Reaktion wurde der gebildete Chlorwasserstoff sowie das überschüssige Chlor mit einem Stickstoffstrom in Jodkaliumlösung überführt. Die extrem genaue Bestimmung der Salzsäure neben dem meist erheblichen Überschuss von Chlor gelang nicht auf einfachem Wege, weil das nach dem Fortnehmen des Jods mit Thiosulfat entstandene Tetrathionat schon merkbare Mengen von *OH*-Ionen der zum Titrieren der Salzsäure zugefügten Lauge verbrauchte[1]). Es wurde deshalb nach dem Wegnehmen des Jods mit Thiosulfat Kaliumjodatlösung zugegeben, wobei nun durch die Salzsäure nach der Reaktionsgleichung:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,J_2$$

eine neue Menge Jod entstand, die wiederum mit Thiosulfatlösung titriert wurde. Alle für das Verfahren gebrauchten Lösungen waren mit gründlich ausgekochtem Wasser hergestellt.

Chemikalien.

Der zum Versuch verwandte Jodwasserstoff wurde aus einer konzentrierten Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1·96 (Kahlbaum) abgedampft und nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch

[1]) Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie 4, 1, 1560, 579. 1927.

Abstehen über rotem Phosphor im Vorratsgefäss von Joddampf gereinigt. Die geringe Verunreinigung mit Wasserstoff, die so im Gas enthalten sein musste, konnte keine Rolle spielen, da ja alle Druckmessungen nur zur Orientierung verwendet wurden. Der für die Eichungen gebrauchte Wasserstoff war elektrolytisch gewonnen und in der üblichen Weise vom Sauerstoff befreit. Das Chlor und der Stickstoff wurden aus Bomben entnommen und mit Schwefelsäure getrocknet.

Messungen.

Da grosse Galvanometerausschläge vermieden wurden, war die Lage des Nullpunktes praktisch nur von der Temperatur abhängig, und diese musste, schon um die Regelmässigkeit des Calorimeterganges zu gewährleisten, bei jedem eigentlichen Messversuch für längere Zeit auf $\pm 0{\cdot}25°$ konstant gehalten werden. Unter diesen Umständen war der Nullpunkt so konstant, dass man nach dem Vorschlag von H. v. Steinwehr[1]) auf das Kommutieren bei der Ablesung der Thermokraft verzichten konnte. Die nach der Messung festgestellte kleine Nullpunktsverschiebung wurde rechnerisch gleichmässig auf die Zwischenzeit verteilt.

Als wesentliche Fehlerquelle erwies sich eine Reaktion zwischen Chlor und gebildetem Jod. Wenn die Bildung einer Chlorjodverbindung auch nur nach der Erschöpfung des Chlorwasserstoffs, also bei Chlorüberschuss, möglich war, so konnten doch solche Überschussgebiete während des Mischungsvorgangs selbst auftreten. Es wurde nun tatsächlich eine Abhängigkeit der Wärmetönung von der relativen Menge des zugegebenen Chlors beobachtet, wie aus der Tabelle 1 (S. 199) hervorgeht. Für den durch die Chlorjodverbindung verursachten Fehler fällt die geringe zusätzliche Wärmetönung weniger ins Gewicht als die Fälschung der analytischen Bestimmung. Da das an Jod gebundene Chlor beim Einbringen in Jodkaliumlösung Jod frei macht, so wird für den Analysengang eine Vergrösserung des Umsatzes vorgetäuscht, die die auf 1 Mol reduzierte Reaktionswärme stärker nach unten drückt, als die geringe Vermehrung des calorischen Effekts nach oben. Es wurde experimentell festgestellt, dass die Wärmetönung unabhängig von der Chlorkonzentration blieb, wenn nicht mehr Chlor als etwa 70% der stöchiometrischen Menge umgesetzt wurde (vgl. Tabelle 1).

[1]) H. v. Steinwehr, Z. physikal. Ch. 38, 186. 1901.

Tabelle 1.

Nr.	*HJ* in mm *Hg*	Umgesetzte Menge *HJ* in Proz. etwa	Galvanometerausschlag korrigiert	Empfindlichkeit cm/cal	Wärmetönung
I	152	91	39·40 cm	3·475	24770
II	152	72	32·45 „	3·482	27930
III	154	56	30·70 „	3·596	27900

Die Gänge der Thermokraft (etwa 0·4 cm pro Minute) wurden etwa 10 Minuten lang vor der Reaktion und etwa ebenso lange nach dem Temperaturausgleich verfolgt und waren immer völlig geradlinig. Da die unvermeidliche Grösse des Ganges das auf $^1/_{10}$ mm genaue Ablesen illusorisch machte, wurden alle Einzelablesungen auf ganze und halbe Millimeter abgerundet (vgl. Tabelle 2). Die beobachteten Effekte betrugen 20 bis 36 cm. Die Dauer der Reaktion betrug wenige Sekunden, und in der Regel war nach 5 Minuten der Temperaturausgleich im Calorimeter eingetreten. Die Auswahl der im folgenden ausführlich wiedergegebenen Versuche wurde so vorgenommen, dass nur die Beobachtungen mit weniger als 15% Gangkorrektion als gelungen betrachtet wurden — diese aber auch vollzählig. Die mit stärkeren Korrektionen belasteten Werte zeigten wesentlich grössere Schwankungen, während innerhalb der mitgeteilten Versuche eine Abhängigkeit der Schwankungsbreite von der Korrektionsbelastung nicht erkennbar ist.

Tabelle 2. Berechnung der Gesamtkorrektur.

Nr.	Reaktion	Endtemperatur t_2	Anfangstemperatur t_1	t_2-t_1 Effekt unkorrigiert T	Gangkorrektion t'	Effekt korrigiert $T-t'$	Effekt auf Nullpunktverschiebung korrigiert	Gangkorrektur in Proz. des Effektes
I	*HCl*	29·45	50·65	21·20	+ 1·48	19·72	19·72	7·5
	HJ	29·50	56·20	26·70	+ 1·20	25·50	25·50	4·7
II	*HCl*	45·80	78·60	32·80	− 0·50	33·30	33·70	1·5
	HJ	40·00	76·30	36·30	− 0·25	36·55	35·40	0·7
III	*HCl*	52·60	33·30	19·30	− 2·75	22·05	22·93	12·5
	HJ	66·95	37·45	29·50	− 4·64	34·14	34·04	13·6
IV	*HCl*	61·40	39·60	21·80	− 3·58	25·38	24·88	14·1
	HJ	59·40	28·50	30·90	− 3·89	34·79	35·39	11·0

Tabelle 3. Eichungen und

Nr.	Zimmer-temperatur °C	Umgesetzte Menge *HCl* in 10^{-5} Mol	Wärme-menge cal	Effekt korrigiert cm	Empfindlichkeit cm/cal
I	20	24·66	5·425	19·72	3·635
II	22	43·59	9·589	33·70	3·514
III	22	33·07	7·275	22·93	3·152
IV	22	33·44	7·356	24·88	3·382

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 2 und 3 (S. 199 und 200) dargestellt. In der Tabelle 2 sind für jeden der fünf Versuche die auf die Messung und die auf die dazu gehörige Eichung bezüglichen Werte untereinander geschrieben.

Die in den Tabellen im einzelnen verzeichnete Berechnung wurde genau nach den Vorschriften von Ostwald-Luther[1]) durchgeführt. Zunächst wurde aus den Gängen und der Abhängigkeit dieser Gänge von der Temperatur nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz diejenige Temperatur berechnet, bei der der Gang verschwunden wäre, die also einen völligen Temperaturausgleich zwischen den beiden Lötstellenserien des Thermoelements entsprochen hätte. Dann wurden graphisch mit einem genauen Planimeter die durch die Ordinate und die Temperatur-Zeitkurve bestimmten Flächenstücke ausintegriert. Da die ganze Temperatur-Zeitkurve immer oberhalb oder unterhalb der Temperatur verlief, die dem Verschwinden des Ganges entsprach, so war jeweils nur ein Flächenstück auszuintegrieren. In der Tabelle 2 sind die unmittelbar beobachteten calorischen Effekte verzeichnet und weiterhin mit den Gangkorrekturen und auch noch mit den durch die kleinen Nullpunktsverschiebungen notwendig werdenden Korrekturen reduziert. Die letzte Spalte dieser Tabelle enthält prozentisch die Gesamtbelastung der einzelnen beobachteten calorischen Effekte mit Korrekturen. In der Tabelle 3 schliesslich sind die korrigierten Effekte zu den chemischen Umsätzen in Beziehung gesetzt. In der vorletzten Spalte ist die Wärmetönung der beobachteten Reaktion ausgerechnet und in der letzten Spalte dann die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus festem Jod und gasförmigem Wasserstoff unter

[1]) Ostwald-Luther, 5. Aufl., S. 423. 1931 (ohne Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate).

Messungen nebeneinander.

Umgesetzte Menge *HJ* in 10^{-5} Mol	Umsatz in Proz. der angewandten Menge *JH*	Effekt in Zentimeter korrigiert	Wärmemenge in cal	Berechnet auf 1 Mol *HJ* Umsatz cal	Bildungswärme von 1 Mol Jodwasserstoff cal
25·00	etwa 45	25·50	7·015	28006	— 6006
36·11	„ 71	35·40	10·070	27894	— 5894
38·54	„ 73	34·04	10·800	28023	— 6023
37·45	„ 70	35·39	10·465	27942	— 5942
			Mittelwert:	27966	— 5966

Verwendung des THOMSENschen Wertes für die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs. Nach der Reaktion befand sich zwar ein Teil des in Freiheit gesetzten Jods als gesättigter Dampf in dem kleinen Reaktionsraum, aber die durch dessen Verdampfungswärme grundsätzlich notwendig werdende Korrektur fällt weit unterhalb der Fehlergrenze.

Zur Beurteilung der Genauigkeit ist schon an den einzelnen Stellen vermerkt worden, dass grundsätzlich jede Teilmessung auf etwa $1\,^0/_{00}$ genau durchgeführt werden konnte. Wenn von den erhaltenen Werten für die Reaktionswärme, die nach keinem anderen Gesichtspunkt als dem einer nicht allzu starken Belastung mit Gangkorrekturen ausgewählt sind, sich zwei Werte um weniger als $\pm 1{\cdot}5\,^0/_{00}$ vom Mittelwert unterscheiden und von den beiden anderen der schlechtere Wert um $2{\cdot}6\,^0/_{00}$ vom Mittelwert abweicht, so entspricht dies etwa der Genauigkeit, die man erwarten konnte.

Die Unsicherheit des THOMSENschen Wertes für die Bildungswärme von Chlorwasserstoff ist extrem gering und hier nicht berücksichtigt. THOMSEN selbst gibt für seinen Wert keine Fehlergrenze an. Bei vorsichtiger Schätzung wird es angängig sein, den gefundenen Mittelwert der Reaktionswärme von 27966 cal für genau auf ± 50 cal zu halten, und das ergibt für die Bildungswärme des Jodwasserstoffs -5970 ± 50 cal. Dieser Wert liegt dem THOMSENschen Werte ausserordentlich nahe (— 6036 cal).

II. Chlormonoxyd.

Mit der gleichen Apparatur wurde noch die Bildungswärme des Chlormonoxyds direkt durch explosive Zersetzung bestimmt. Die von J. THOMSEN[1]) und M. BERTHELOT[2]) erhaltenen Werte — 17929 cal bzw.

[1]) J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, S. 126.

[2]) M. BERTHELOT, Ann. Chim. 5, 338. 1875.

-15900 cal weichen beträchtlich voneinander ab. Sie sind durch Messung der Wärmeentwicklung beim Einleiten von Cl_2O in Wasser bestimmt. Eine neue Bestimmung von H. MEYER[1]) ergab durch Explosionsversuche an Chlormonoxyd-Chlorgemischen als Bildungswärme des Chlormonoxyds -20050 ± 1000 cal.

Bei der Messung von Chlormonoxydexplosionen mit dem vorstehend beschriebenen Calorimeter kam es darauf an, dass eine zur genauen Messung ausreichend grosse Wärmemenge entwickelt wurde, ohne dass das Reaktionsgefäss durch den Explosionsdruck zersprang. Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass günstige Bedingungen bei etwa 90 mm Anfangsdruck eines 80 %igen Chlormonoxydgemisches gegeben waren. Allerdings waren die so erhaltenen calorischen Effekte nicht so gross wie bei den Versuchen mit Jodwasserstoff (16—24 cm). Eine Vergrösserung des Reaktionsgefässes aber erschien nicht angängig, weil bei der vorgegebenen Grösse des DEWAR-Gefässes sonst die Gefahr mangelnder Durchrührung entstanden wäre. Zur Eichung des Calorimeters wurden wieder Chlorknallgasexplosionen verwendet.

Da das Gefäss nach der Explosion des Chlormonoxyds nicht so wie nach der Zersetzung des Jodwasserstoffs aus dem Calorimeter herausgenommen zu werden brauchte, so war es nicht notwendig, jeder einzelnen Messung eine besondere Eichung zuzuordnen.

Nach der Ausbildung des calorimetrischen Messverfahrens bestand hier nur eine Schwierigkeit in der analytischen Bestimmung des Umsatzes. Bei der Zersetzlichkeit des Chlormonoxyds wäre es nicht nur schwierig gewesen, genau 100 %iges Chlormonoxyd in das Reaktionsgefäss einzulassen, sondern sogar eine Konstanz des Chlormonoxydgehalts des in einem Vorratsgefäss gesammelten Präparats war nicht zu erwarten.

Es war nun möglich, die analytische Bestimmung des Umsatzes ohne genaue Kenntnis des Chlormonoxydgehalts des eingebrachten Gases einfach auf die Messung des nach der Explosion im Reaktionsraum vorhandenen Sauerstoffs zu gründen. Dass vor der Explosion kein freier Sauerstoff mit eingebracht wurde, liess sich dadurch verbürgen, dass man das im Vorratsgefäss mit flüssiger Luft ausgefrorene Chlormonoxyd unter gelegentlichem Aufschmelzen mit einer Hochvakuumpumpe stark abpumpte.

[1]) H. MEYER, Diss., S. 28. Hannover 1924.

Diese volumetrische Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt. Das Reaktionsgefäss wurde nach der Explosion mit Kohlensäure ausgespült und das durchgedrückte Gas über starker Kalilauge aufgefangen. Die Kohlensäure, das Chlor und etwa unzersetzt gebliebenes Chlormonoxyd mussten sich in der Sperrflüssigkeit lösen, so dass das durchgegangene Sauerstoffvolumen in einer entsprechend konstruierten Bürette gemessen werden konnte.

Um ein Sauerstoffvolumen von 3·5 cm^3 bei Zimmertemperatur möglichst auf 3 mm^3 genau zu messen, wurde eine besondere Mikrobürette (Fig. 2) so konstruiert, dass oben eine Kugel von etwa 2·7 cm^3 Inhalt über einem kalibrierten Rohr von 1·73 mm Durchmesser, in dem der Meniscus sich einstellen musste, angebracht war. Das Rohr war über 20 cm Länge so geteilt, dass jedem Teilstrich eine Volumenzunahme von etwa 2·8 mm^3 entsprach. Die angewandte Chlormonoxydmenge so abzupassen, dass der Meniscus etwa an die richtige Stelle der Skala zu stehen kam, gelang nach einigen Vorversuchen leicht, indem es hierbei zustatten kam, dass die Explosionen immer vollständig verliefen. Eine Schwierigkeit bestand nun darin, dass die Gasblasen aus dem engen, kalibrierten Rohr nicht freiwillig aufstiegen. Zu diesem Zweck wurden vor der Messung durch den Hahn *A* die Kugel und das Messrohr bis zum Hahn *B* evakuiert. Dabei blieb die Bohrung des unteren Verschlusshahnes mit Luft gefüllt. Das Gas wurde dann von unten in die bis zum Hahn *B* aufgefüllte Absorptionsflüssigkeit eingelassen, und der nicht absorbierte Sauerstoff blieb einige Zeit unter dem Absperrhahn *B* stehen. Nach dem Öffnen dieses Hahnes stieg dann der Sauerstoff und nach ihm die Kalilauge in die evakuierte Messbürette hinauf. Das ganze Gefäss befand sich in einem Wasserbad von gemessener Temperatur, und das Gasvolumen wurde mit Hilfe eines Niveaugefässes unter definierten Druck gestellt. Das abgelesene

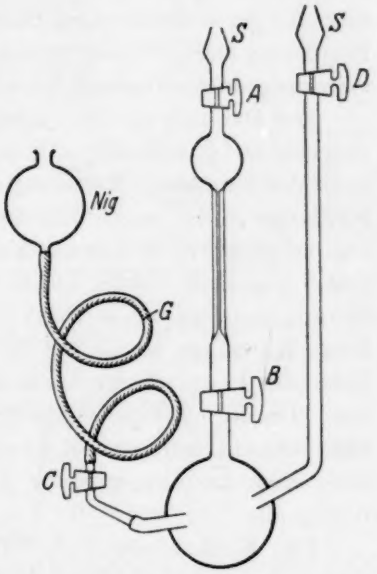


Fig. 2.

Volumen war zu korrigieren auf das Volumen der lufthaltigen Bohrung des Kapillarhahnes *B*, das durch lineare Ausmessung bekannt war. Auch das Volumen der Bohrung des Hahnes *D*, an den die Kalilauge vor dem Versuch von unten durch Hebung des Niveaugefässes hereingebracht war, während die Rohrleitung oberhalb des Hahnes bis zum Explosionsgefäss vollkommen evakuiert wurde, musste berücksichtigt werden. Es war ebenfalls durch lineare Ausmessung bekannt. Die Volumenkorrekturen für beide Hahnbohrungen zusammen machten weniger als 1% des zu messenden Volumens aus. Die Eichung der beschriebenen Bürette erfolgte durch Auswägen mit Quecksilber. Der sehr gut geschliffene obere Hahn *A*, der mit der Kalilauge niemals in Berührung kam, war nur ganz schwach gefettet, so dass eine Volumenänderung durch herausgedrücktes Fett nicht zu befürchten war.

Der Dampfdruck der verwendeten Kalilauge wurde als Korrektur von dem auf 0° reduzierten Barometerstand abgezogen. Ferner musste noch der Erhöhung Rechnung getragen werden, die der Meniscus der Kalilauge in der engen Bürette durch die Kapillarspannung erfährt. Da bei gleichen Niveauständen in der Bürette und in dem Niveaugefäss abgelesen wurde, wirkte sich die Kapillarspannung als eine Erhöhung des Druckes auf das eingeschlossene Sauerstoffvolumen aus. Diese Korrektur wurde auf die Weise ermittelt, dass man die Steighöhe der Lauge direkt bestimmte, wenn die Bürette oben geöffnet war. Da die Oberflächenspannung stark alkalischer Flüssigkeiten in Glas schlecht definiert ist, so schwankte auch die Steighöhe beträchtlich, aber im Gesamtdruck machte diese Unsicherheit doch nur $0{\cdot}5‰$ aus.

Die Kohlensäure zum Übertreiben der Explosionsgase musste vorher besonders gereinigt werden; sie wurde dreimal umsublimiert und das Sublimat mit einer Hochvakuumpumpe abgepumpt[1]). Zum Austreiben der Reaktionsgase wurden nach den Beobachtungen an Vorversuchen 600 cm^3 Gas von Atmosphärendruck benötigt, die direkt von dem letzten Sublimat durch vorsichtiges Erwärmen abgenommen und durch vorher evakuierte Zuleitungen in das Reaktionsgefäss eingelassen wurden. Die so gereinigte Kohlensäure enthielt nachweislich keine Spur Fremdgas. Dass die Austreibung der Reaktionsgase aus dem Gefäss vollständig war, ging daraus hervor, dass ein durch das Reaktionsgefäss hindurchgetriebener Gasstrom nachher aus Jodkaliumlösung kein Jod mehr frei machte.

[1]) A. Thiel und E. Casper, Z. physikal. Ch. 86, 266. 1914.

Das verwendete Chlormonoxyd wurde nach dem Verfahren von G. KISTIAKOWSKY[1]) und H. GOLTERMANN[2]) hergestellt.

Tabelle 4. Berechnung der Gesamtkorrektur.

Nr.	Endtemperatur t_2	Anfangstemperatur t_1	$t_2 - t_1$ Effekt unkorrigiert T	Gangkorrektion t'	Effekt korrigiert $T - t'$	Auf Nullpunktsverschiebung korrigierter Effekt	Gangkorrektur in Proz. des Effektes
			a) Cl_2O-Explosionen				
I	60·35	44·00	16·35	−4·88	21·23	21·48	23·0
II	57·75	38·00	19·75	−3·20	22·95	22·60	14·9
III	57·50	38·85	18·65	−2·05	20·70	20·50	10·0
IV	71·95	49·45	22·50	−1·85	24·35	22·40	7·6
V	53·75	34·80	18·95	−2·60	21·55	21·35	12·0
			b) HCl-Eichungen				
I	53·95	39·05	14·90	−2·05	16·95	17·10	12·0
II	63·10	41·40	21·70	−0·85	22·55	20·80	3·8
III	61·90	43·25	18·65	−1·47	20·12	20·72	7·0

Tabelle 5. Auswertung der Eichung auf cal/cm.

Nr.	Umgesetztes Chlorknallgas 10^{-5} Mol	Wärmemenge cal	Effekt korrigiert cm	Empfindlichkeit cm/cal
I	22·50	4·950	17·10	3·454
II	27·50	6·039	20·80	3·444
III	27·10	5·967	20·72	3·471
				Mittelwert: 3·456

Tabelle 6.
Berechnung der Wärmetönung der Explosion für 1 Mol Cl_2O.

Nr.	Sauerstoffmenge mit Hahnbohrungskorrektur cm³	Thermostatentemperatur °C	Korrigierter Barometerstand	Auf normalen Zustand reduzierter O_2-Menge cm³	Effekt in Zentimeter	Wärmemenge cal	Explosionswärme Cl_2O
I	3·085	21·2	746·5	2·812	21·48	6·215	(24746)
II	3·210	21·5	742·0	2·904	22·60	6·539	25232
III	2·920	21·3	745·0	2·660	20·50	5·932	24990
IV	3·150	19·6	745·9	2·884	22·40	6·482	25182
V	3·070	21·8	739·6	2·770	21·35	6·178	24993
							Mittelwert: 25099

[1]) G. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **116**, 371. 1925. [2]) H. GOLTERMANN, Diss., S. 7. Berlin 1928.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 4, 5 und 6 entsprechend verzeichnet, wie die Ergebnisse der Jodwasserstoffmessungen in den vorher erklärten Tabellen 3 und 4. Dass die Werte für die Explosionswärme, und damit auch für die Bildungswärme, die als Endergebnisse in der letzten Spalte der Tabelle 6 verzeichnet sind, stärker streuen, als die entsprechenden Messungen der Jodwasserstoffzersetzung mit Chlor, liegt wohl daran, dass die Messung des calorischen Effektes wegen seiner Kleinheit und wegen der vergleichsweise grossen Gänge hier nicht so genau gelungen war wie bei den früheren Versuchen. Die analytische Bestimmung des Umsatzes war offenbar gut, denn die Messungen am Chlormonoxyd streuen nicht viel mehr als die Eichversuche mit Chlorknallgas. Da bei dem am stärksten streuenden Versuch Nr. I die Gangkorrektur am grössten war, nämlich 23·0 % betrug, wurde dieser Versuch von der Mittelwertsbildung ausgeschlossen.

Die maximale Abweichung vom Mittelwert der Beobachtungen beträgt dann $5^0/_{00}$, so dass bei vorsichtiger Abschätzung der Fehlergrenzen hiernach der Wert von 25100 ± 100 cal als Bildungswärme von Chlormonoxyd zu gelten hat.

Zusammenfassung.

1. Durch Messung der Wärmetönung der Reaktion:

$$2HJ + Cl_2 = 2HCl + J_2$$

wird unter Zugrundelegung des THOMSENschen Wertes für die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus festem Jod und gasförmigem Wasserstoff zu -5970 ± 50 cal bestimmt.

2. Durch direkte calorimetrische Messung von Chlormonoxydexplosionen wird die Bildungswärme des Chlormonoxyds zu -25100 ± 100 cal bestimmt.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Geochemie des Rheniums.

Von

Ida und Walter Noddack.

(Eingegangen am 16. 2. 31.)

Aus den bisher bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Rheniums werden Gesichtspunkte für sein geochemisches Verhalten abgeleitet. Die Verteilungsbahn des Rheniums bei der Bildung der Erdoberfläche wird durch zahlreiche Analysen von irdischen Mineralien und Meteoriten festgestellt. Die mineralchemischen Befunde werden mit den Resultaten von Laboratoriumsversuchen verglichen.

In einer unserer ersten Arbeiten[1]) über das Vorkommen des Rheniums im Mineralreiche führten wir 30 untersuchte Mineraltypen an; in fünf von ihnen hatten wir das Rhenium mit Sicherheit nachgewiesen.

In den letzten 5 Jahren waren wir durch die weitgehende Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und durch das Interesse, das dem jungen Element von vielen Seiten des In- und Auslandes entgegengebracht wurde, in der Lage, sehr viele Mineralien aus allen Gegenden der Erde und zahlreiche Meteoriten auf Rhenium zu prüfen[2]). Um einen Überblick zu geben, sei bemerkt, dass etwa 1600 irdische Mineralien und 60 Meteoriten im Chemischen Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von uns chemisch untersucht wurden. Hauptsächlich zur Auswertung kleiner Substanzmengen wurden dort etwa 1200 Röntgenspektrogramme aufgenommen.

Während wir in den ersten Jahren nach Mineralien suchten, in denen sich das Rhenium nach langwieriger chemischer Anreicherung mit dem Röntgen- oder Bogenspektrum nachweisen liess, gelangten wir allmählich zu immer besseren Vorstellungen über das Vorkommen dieses Elements in der Natur und gingen schliesslich dazu über, möglichst verschiedenartige Mineralien auf Rhenium zu prüfen, um einen Überblick über seine irdische und kosmische Verteilung zu gewinnen. Hand in Hand mit der besseren Erkenntnis der Eigenschaften des neuen Elements gingen die Fortschritte bezüglich seiner Reindarstellung. Im Sommer 1929 verfügten wir über insgesamt 3 g Rhenium[2]). Diese Menge gestattete eine ziemlich eingehende Untersuchung einiger

[1]) W. Noddack und I. Tacke, Metallbörse 58, 1597. 1925. [2]) Vgl. I. und W. Noddack, Deutsche Forschung, Bd. II, Heft 15, S. 104 bis 116. 1930. Verlag der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, Berlin.

chemischer und physikalischer Eigenschaften des neuen Elements. Aber das Rhenium hatte noch immer einen Nachteil: Es blieb in unseren Händen eine Art „Privatelement". Seit seiner Auffindung (1925) bis Ende 1929 ist uns kein ernsthafter Versuch bekannt geworden, unsere Arbeiten zu reproduzieren. Daher konnten nur sehr wenige Forscher, denen wir kleine Mengen zur Verfügung stellten, mit dem Rhenium arbeiten (M. SIEGBAHN und V. M. GOLDSCHMIDT). Auch die vielen uns zur Prüfung eingesandten Präparate enthielten entweder kein Rhenium oder eine so geringe Konzentration, dass eine Gewinnung nicht lohnte. — Dies änderte sich erst, als Ende 1929 W. FEIT ein Präparat brachte, in dem er nach unseren Angaben über die chemischen Eigenschaften des Rheniums vermutete, dieses Element angereichert zu haben. Wir fanden in der Sulfidfällung des Präparats etwa 1·5% Rhenium. Die weitere eingehende Bearbeitung des Materials, die W. FEIT zum Teil gemeinsam mit uns ausführte, ergab, dass es möglich sein musste, aus den vorhandenen Beständen Rhenium in solcher Menge darzustellen, wie man es bis dahin nicht für möglich gehalten hatte. Dem zielbewussten Vorgehen W. FEITS[1]) ist es zu verdanken, dass innerhalb eines halben Jahres eine technische Fabrikation von Rhenium geschaffen wurde, so dass sich jetzt viele Kilogramm des Metalls in den Händen zahlreicher Forscher befinden.

Bemerkt sei noch, dass unsere Schätzungen der Häufigkeit des Rheniums in der Natur durch die Auffindung dieser neuen Quelle keine Änderung erfahren haben. Das neue Material ist ein technisches Produkt, dessen Ausgangsmineral einen Rheniumgehalt von $5 \cdot 10^{-8}$ (d. h. 0·05 g in der Tonne) hat. Auch in dem technischen Produkt ist die Rheniumkonzentration so klein, dass das Element sich bisher auch den besten Analysen entzogen hatte. Erst die Aufarbeitung dieses Materials für andere Zwecke ermöglichte eine rationelle Anreicherung und Gewinnung des Rheniums.

Gesichtspunkte für das geochemische Verhalten des Rheniums.

Die Verteilungsbahn des Rheniums im Erdkörper ist einerseits durch die Eigenschaften des Rheniumatoms, andererseits durch die Zusammensetzung der Erde bestimmt. Von den Eigenschaften des Rheniumatoms sind vor allem die Absolutbeträge seiner Affinitäten zu Sauerstoff und Schwefel von geochemischer Bedeutung, da diese Grössen ein Mass dafür sind, in welchem Grade das Element als litho-,

[1]) W. FEIT, Z. angew. Ch. **43**, 459. 1930.

chalko- oder siderophil anzusprechen ist. Von Wichtigkeit sind ferner die Dimensionen seiner Ionen in den verschiedenen Valenzstufen, da die Ionengrösse den Eintritt des Rheniums in fremde Kristallgitter reguliert. Man könnte eine befriedigende Geochemie des Rheniums schreiben, wenn man alle diese Faktoren genügend genau kennen würde. Dies ist nun bei weitem nicht der Fall. Wir kennen zwar die Oberflächenzusammensetzung der Erde ziemlich gut und wissen auch einiges von den Eigenschaften des Elements Rhenium, aber wir sind noch nicht in der Lage, seinen Gang bei der Erdbildung mit Hilfe von Verteilungskoeffizienten und BORNschen Kreisprozessen vorauszuberechnen. Daher müssen wir uns zur Zeit damit begnügen, den Weg des Rheniums an Hand eines möglichst umfangreichen Analysenmaterials unter Heranziehung seiner bisher bekannten Eigenschaften zu studieren und durch Vergleich mit der Bahn einiger ihm ähnlicher Elemente möglichst eng einzugrenzen. Von den Eigenschaften des Rheniums sind bisher besonders diejenigen bearbeitet worden, die zur Erkennung und Abscheidung des Elements im Gang der chemischen Analyse dienen[1]). Da aber die Entwicklung des Erdballs sich grösstenteils bei höherer Temperatur abspielte, bei der die Eigenschaften des Elements zum Teil erheblich andere sind, wollen wir im folgenden diese Eigenschaften berücksichtigen.

Als Element mit der Ordnungszahl 75 vermag das Rhenium 7 Valenzelektronen zu betätigen. Von den hierdurch bedingten Wertigkeitsstufen interessieren geochemisch besonders die Affinitäten zu Sauerstoff und Schwefel. In wässeriger Lösung liegt das Rhenium gewöhnlich als einwertiges farbloses Anion ReO_4^- der Perrheniumsäure $HReO_4$ vor. Dieses Anion ist in verdünnter neutraler Lösung gegen Reduktions- und Oxydationsmittel recht beständig. Seine sämtlichen Salze sind in Wasser so leicht löslich, dass bei der Seltenheit des Elements bei geologischen Vorgängen nie eine Abscheidung reiner Perrhenate in Form selbständiger Mineralien erfolgt ist. Befindet sich dagegen wenig Perrhenat mit einem grossen Überschuss von Niobaten, Tantalaten, Molybdaten und Wolframaten zusammen in Lösung und scheidet man daraus die letzteren Säuren in Form ihrer Calcium-, Strontium-, Barium-, Silber-, Blei- oder Eisensalze aus, so vermag Perrhenat trotz seiner Löslichkeit teilweise in die Gitter dieser Salze einzutreten, da ReO_4^- ähnliche Ionendimension hat wie NbO_3^-, TaO_3^-, MoO_4^{--} und

[1]) Vgl. I. und W. NODDACK, Z. anorg. Ch. **181**, 1. 1929. **183**, 353. 1929. Z. angew. Ch. **44**, 215. 1931.

WO_4^{--}. Umgekehrt haben die genannten Säuren aber sehr wenig Neigung, in auskristallisierende Perrhenate einzugehen, eine Erscheinung, die zur schnellen Reinigung des Rheniums dient[1]).

Das wasserfreie Heptoxyd Re_2O_7 ist ein kristallinischer gelber Körper, der bei 220° schmilzt und schon bei 150° merklich sublimiert. Ausser diesem ist noch ein Peroxyd Re_2O_8 bekannt, das feine farblose Tröpfchen bildet und sich bei geringem Erwärmen in Heptoxyd und Sauerstoff zersetzt.

Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrale oder alkalische Lösungen von reinen Perrhenaten substituiert der Schwefel den Sauerstoff des Perrhenats. So entstehen zunächst die Monosulfoperrhenate (z. B. $KReO_3S$) und schliesslich die Tetrasulfoperrhenate (wie $KReS_4$)[2]). Durch Säuren werden diese Salze unter Bildung von schwarzem unlöslichem Rheniumheptasulfid Re_2S_7 zersetzt. Dasselbe Sulfid entsteht beim Zusammentreffen von Schwefelwasserstoff und sauren Perrhenatlösungen, und zwar um so schneller, je grösser die Konzentration der undissoziierten Perrheniumsäure ist. Bei Gegenwart von anderen sulfidbildenden Metallen geht Rhenium in deren Sulfide, und zwar vorzugsweise in die Sulfide von Molybdän, Ruthenium, Osmium, Vanadin, Wolfram, Kupfer, Silber und Arsen, weniger in die von Blei, Antimon, Wismut, Eisen und Zink. Ferner fällt Rheniumsulfid, wenn man Perrhenatlösungen mit den Sulfiden der Elemente Eisen, Zink oder Mangan versetzt. Einmal gefälltes Rheniumheptasulfid löst sich nur sehr wenig in Schwefelalkalien.

Bei schwachem Erhitzen von Rheniummetall oder Re_2S_7 im Chlorstrom entsteht ein dunkelgrünes, leicht flüchtiges Chlorid $ReCl_7$, das beim Zusammenkommen mit Wasser teilweise hydrolysiert.

Die Perrheniumsäure $HReO_4$ ist ein Analogon zur Perchlorsäure $HClO_4$ und zur Permangansäure $HMnO_4$, vor denen sie sich durch ihre weit grössere Stabilität auszeichnet. Vom Mangan unterscheidet sich das Rhenium ganz allgemein durch seine viel grössere Affinität zum Schwefel, die sich besonders in der Bildung von Re_2S_7 äussert.

Das genannte Peroxyd Re_2O_8 ähnelt in manchen Eigenschaften dem Osmiumoktoxyd Os_2O_8. Die Bildungswärmen von Re_2O_7 und Re_2S_7 sind am ähnlichsten denen von MoO_3 und MoS_3, eine Ähnlichkeit, die sich auch auf die Stabilität der höchsten Halogenide von Rhenium und Molybdän erstreckt.

[1]) Vgl. I. und W. Noddack, Z. angew. Ch., loc. cit. [2]) W. Feit, Z. angew. Ch. **44**, 65. 1931.

Die Stabilität der Perrhenate ist an das Ion ReO_4^- gebunden. Beim Eintrocknen oder Schmelzen von Perrhenaten mit überschüssigem Alkali entstehen die gelben Rhenate, die Salze der zweibasischen Säure H_2ReO_4. Diese Salze ähneln in ihrer Löslichkeit den Manganaten, Molybdaten und Wolframaten, sind aber in wässeriger Lösung noch beträchtlich instabiler als die Manganate, sie gehen selbst in stark alkalischer wässeriger Lösung in Perrhenate über.

Setzt man einer Rhenatschmelze Alkaliniobate, -tantalate, -molybdate oder -wolframate zu und fällt die in der Schmelze schwer löslichen Calcium-, Barium- oder Eisensalze dieser Säuren, so geht das Rhenium mit in den Niederschlag, da Rhenium^{VI} nahezu denselben Ionendurchmesser hat wie Niob^{V}, Tantal^{V}, Molybdän^{VI} und Wolfram^{VI}. Das der sechsten Stufe entsprechende Oxyd ReO_3 und das Sulfid ReS_3 wurden bisher nicht isoliert. Beim Erhitzen von Rheniummetall im Chlorstrom auf 500° erhält man ein braunes Chlorid von der Formel $ReCl_6$; dieses spaltet wie $ReCl_7$ mit Wasser Chlor ab unter Bildung von schwarzem Rheniumdioxydhydrat.

Nächst der siebenwertigen Stufe des Rheniums ist die vierwertige die stabilste. Man gelangt zu ihr durch Reduktion stark alkalischer oder stark saurer wässeriger Lösungen von Perrhenaten[1]), ferner durch gelinde Reduktion oder durch thermische Zersetzung wasserfreier Verbindungen des siebenwertigen Rheniums.

Bei starkem Erhitzen von Perrhenaten in einer indifferenten Atmosphäre tritt langsame Zersetzung in Rheniumdioxyd, Basis und Sauerstoff ein, wobei eine kleine Menge Re_2O_7 wegdestilliert. Wasserfreies Rheniumheptoxyd zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum in Rheniumdioxyd und Sauerstoff. Es besteht also beim Schmelzen von Perrhenat stets ein kompliziertes Gleichgewicht zwischen Perrhenat, Rhenat, Rheniumdioxyd, Rheniumheptoxyd, Alkali und Sauerstoff. Geochemisch musste sich dieses Gleichgewicht dahin auswirken, dass bei hoher Temperatur und geringer Konzentration an Rhenium, Alkali und Sauerstoff im wesentlichen Rheniumdioxyd existenzfähig war, und man kann wohl annehmen, dass in der Natur fast das gesamte oxydisch vorkommende Rhenium als ReO_2 vorliegt.

Ähnlich dem Dioxyd ist auch das Disulfid bei höherer Temperatur recht beständig. Rheniumheptasulfid zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum auf 700° in Rheniumdisulfid und Schwefel. Auch

[1]) I. und W. Noddack, Z. angew. Ch., loc. cit.

bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefel auf heisses Dioxyd entsteht Disulfid. Bei den Gleichungen

$$ReO_2 + 2H_2S \rightarrow ReS_2 + 2H_2O$$

und

$$ReO_2 + 3S \rightarrow ReS_2 + SO_2$$

ist das Gleichgewicht stark nach der rechten Seite hin verschoben.

Der Ionenradius des vierwertigen Rheniums ist denjenigen von Ti^{IV}, Nb^{IV}, Ta^{IV}, Sn^{IV}, Mo^{IV}, W^{IV}, Ru^{IV} und Os^{IV} ähnlich[1]).

Die Farbe der wässerigen Lösung von $ReCl_4$ ist braungrün, ähnlich der des $MnCl_4$. Auch in der vierten Valenzstufe fällt beim Rhenium gegenüber dem Mangan die grosse Affinität zu Schwefel auf. Aus der stark sauren Lösung von $ReCl_4$ lässt sich durch Schwefelwasserstoff das schwarze Disulfid ReS_2 fällen.

Das Rhenium besitzt, wie wir sahen, in seiner Affinität zu Sauerstoff und Schwefel zwei deutliche Maxima der Stabilität, und zwar in der siebenten und in der vierten Valenzstufe.

Im ganzen kann man sagen, dass der chemische Charakter des Rheniums um so ausgeprägter wird, zu je höheren Valenzstufen man übergeht. Wir werden sehen, dass sich diese Eigenart in seinem geochemischen Verhalten wiederfindet. In seiner Neigung, die höchste Valenzstufe zu bilden, ähnelt es seinen Nachbarn im periodischen System Molybdän, Wolfram, Osmium und entfernt sich vom Ruthenium, das eine geringere Tendenz zum Übergang in die maximale Valenz hat. Bildet man den Quotienten $\frac{\text{Affinität zu Sauerstoff}}{\text{Affinität zu Schwefel}}$ für die einzelnen Valenzstufen des Rheniums, so zeigt sich, dass Rhenium mit diesem Quotienten zwischen Molybdän und Osmium steht, während Wolfram mit seiner geringen Neigung zur Sulfidbildung zurücktritt. Mit dem absoluten Betrag der Bildungswärmen seiner Sauerstoff- und Schwefelverbindungen steht das vierwertige Rhenium dem vierwertigen Molybdän nahe, das siebenwertige Rhenium dem sechswertigen Molybdän. Die Bildungswärmen der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des vier- und achtwertigen Osmiums sind beträchtlich geringer.

Das elementare Rhenium kommt mit seinem hohen Schmelzpunkt, den wir zu 3410° abs. bestimmten, und mit seiner Verdamp-

[1]) Interpoliert nach der Tabelle von V. M. Goldschmidt, Vidensk. Selsk. Skr. Oslo, math.-naturw. Kl. Nr. 2, S. 55. 1926.

fungswärme dem Wolfram am nächsten; in seiner Kristallstruktur (hexagonal dichteste Kugelpackung) und in seiner Dichte (21·4)[1]) ähnelt es am meisten dem Osmium.

Resultate der Mineralanalysen.

An Hand der geschilderten Eigenschaften wollen wir nun versuchen, den Weg zu verfolgen, den das Rhenium bei der Bildung der Mineralien genommen hat. Die Statistik zeigt, dass die Tendenz eines Elements zur selbständigen Mineralbildung von zwei Faktoren abhängt, nämlich von seiner Häufigkeit und von seiner Ähnlichkeit mit anderen Elementen. Bei jedem Element gilt in grossen Zügen, dass die Zahl der Vorkommen als reines Mineral proportional seiner Häufigkeit ist, dass dagegen die Ähnlichkeit mit anderen Elementen eine Dispersion innerhalb vieler Mineralien ähnlicher Elemente veranlasst und somit die selbständige Mineralbildung unterdrückt. Beim Rhenium liegen beide Faktoren ungünstig für die Bildung eigener Mineralien. Das Element ist äusserst selten und infolge seiner Stellung inmitten des periodischen Systems vielen anderen Elementen so ähnlich, dass es überhaupt nicht zur Bildung selbständiger Mineralien gekommen zu sein scheint, und dass es sogar niemals ein merklicher Nebenbestandteil anderer Mineralien wurde. Die Geochemie des Rheniums hat daher ein eigenartiges Aussehen. Sie ist eine Geochemie der kleinen Beimengungen. Alle Mineralien mussten daher weitgehend aufgearbeitet werden, ehe wir ihren Rheniumgehalt bestimmen konnten.

Eine Aufarbeitung von 1600 Mineralien war nur durch das Zusammenwirken von chemischer und röntgenspektroskopischer[2]) und zuweilen auch bogenspektroskopischer Analyse möglich. Auf die einzelnen Anreicherungsverfahren und Analysenmethoden wollen wir hier nicht eingehen, da wir über sie schon mehrfach berichtet haben[3]). Es sei nur gesagt, dass die chemischen Anreicherungsmethoden des Rheniums jetzt so gut bekannt sind, dass man in 1 kg eines beliebigen Minerals noch 10^{-9} Rhenium nachweisen kann.

Da wir allmählich immer mehr Wert auf die Kenntnis derjenigen Metalle legten, mit denen das Rhenium in Mineralien vergesellschaftet

[1]) V. M. Goldschmidt, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 244. 1929. [2]) Unseren Mitarbeitern auf röntgenspektroskopischem Gebiet, den Herren Dr. H. Beuthe und K. Hohberg, danken wir für ihre verständnisvolle Mitwirkung. [3]) I. und W. Noddack, Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 354. 1927. Z. physikal. Ch. **125**, 268. 1927.

Tabelle 1.

Lfde. Nr.	Anzahl der untersuchten Vorkommen	Mineral	Fundort	Zusammensetzung	Cu	A
			1. Silicate			
1	2	Albit	Riesengebirge	$NaAlSi_3O_8$	20	-
2	4	Alvit	Kragerö, Norwegen	$(Zr, Hf)\,SiO_4$	100	
3		„	Colorado	„	60	
4	1	Amblygonit	Kalifornien	$Li[Al(OH, F)]PO_4$	—	-
5	1	Amphibolit	Pennsylvania	$CaMg_3Si_4O_{12}$	30	
6	1	Andalusit	Fichtelgebirge	Al_2SiO_5	20	
7	1	Aquamarin	Ural	siehe Beryll	150	
8	21	Basalt	Kaiserstuhl	Olivin + Augit	10	
9		„	Schweden	„ „	30	
10	1	Bauxit	Krain	$Al_2O_3 . Fe_2O_3 . H_2O$	10	
11	6	Beryll	Brasilien	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	30	
12		„	Evje, Norwegen	„	90	
13	3	Biotit	Finnland	$K_2HAl_3Si_3O_{12} . 3\,Mg_2SiO_4$	30	-
14	1	Brewsterit	Strontian, Schottland	$\sim H_{10}(Ca, Sr)\,Al_2Si_6O_{21}$	10	
15	1	Bronzit	Tirol	$(Mg, Fe)\,SiO_3$	5	
16	1	Cristobalit	Mexiko	SiO_2	2	
17	2	Diopsid	Zentralalpen	$CaMgSi_2O_6$	40	
18	1	Edingtonit	Böhlet, Schweden	$\sim H_6BaAl_2Si_3O_{13} . H_2O$	—	-
19	1	Eklogit	Norwegen	$(Mg, Al, Fe)\,SiO_4$	2	
20	4	Epidot	Kragerö, Norwegen	$(Ca, Mg, Fe)\,Al_2Si_4O_{12}$	50	
21	1	Euklas	Brasilien	$HBeAlSiO_5$	100	
22	1	Forsterit	Ceylon	Mg_2SiO_4	50	
23	64	Gadolinit	Arendal, Norwegen	$(Fe, Be)_2Y_2Si_2O_{10}$	10	
24		„	Fvje, „	„	—	-
25		„	Hitterö, „	„	50	
26		„	Iveland, „	„	200	
27	3	Granat	Setesdalen, „	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	—	-
28	15	Granit	Südnorwegen	Feldspat + Quarz + Glim	30	
29		„	Harz	„ „ „	10	
30		„	Anden	„ „ „	—	-
31	1	Harmotom	Andreasberg im Harz	$\sim BaAl_2Si_5O_{11} . 5\,H_2O$	10	
32	1	Hellandit	Kragerö, Norwegen	$Ca_2(Al, Y, Fe)_6Si_4O_{19}$	200	
33	1	Heulandit	Island	$\sim Ca_2Al_4Si_{11}O_{30} . 10\,H_2O$	5	
34	4	Hornblende	Sulitjelma, Norwegen	$(Mg, Ca, Fe)\,SiO_3$	50	
35		„	Grönland	„	20	
36	1	Hyalophan	Schweiz	$\sim BaAl_2Si_2O_8$	—	-
37	2	Kaolin	Ungarn	$H_4Al_2Si_2O_9$	2	
38		„	Colorado	„	0	
39	1	Kimberlit	Südafrika	siehe Diopsid	5	
40	3	Lava	Vesuv	„ Basalt	90	
41	18	Lehm	Jostedalsbre, Norwegen	„ Ton	10	

Tabelle 1.

Cu	*Ag*	*Au*	*Cd*	*Hg*	*Ge*	*Sn*	*Pb*	*V*	*As*	*Sb*	*Bi*	*Mo*	*W*	*Ru*	*Os*	*Rh*	*Ir*	*Pd*	*Pt*	*Re*
1. Silicate																				
20	—	—	—	—	10	—	10	10	30	0	0	5	—	0	0	0	0	0	0	0
100	1	0	5	—	10	10	100	60	150	5	2	30	300	0	0	0·01	0·01	5	5	0·6
60	0	0	—	—	30	50	20	—	100	0	—	10	50	0	0	0	0	1	0	0·2
—	—	—	—	—	2	—	—	150	50	0	—	10	—	—	—	—	—	—	0	0
30	0	0	0	—	6	4	5	15	30	0	—	4	0	—	—	—	—	—	0	0
20	0	0	0	—	5	0	0	10	30	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	2	—	20	0	0	5	10	0	0	1	3	—	—	—	—	—	0	0
10	0	0	—	—	8	6	10	250	9	5	1	10	20	0	0	0·02	0·04	0·05	0·1	0
30	0	0	—	—	2	0	2	80	30	0	—	20	5	0	0	0	0	0	0·03	0
10	0	0	—	—	—	—	2	—	10	0	—	3	—	0	—	—	—	—	0	0
30	0	0	0	—	10	1	2	110	70	0	0	2	5	0	0	0	0	0	0·02	0
90	0	0	2	—	—	—	—	40	20	0	0	5	—	0	0	0	0	0	0·05	0
30	—	—	—	—	4	0	1	50	20	—	—	5	—	—	—	—	—	—	0	0
10	0	0	—	—	6	0	5	0	2	0	0	0	0	0	—	—	0	0	0	0
5	0	0	0	—	3	2	5	5	20	0	0	10	15	0	0	0	0	0·01	0·02	0
2	0	0	—	—	2	2	4	2	10	—	—	10	2	—	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	2	—	4	—	50	—	—	5	—	0	0	0	0	0·02	0·01	0
—	—	—	—	—	5	0	40	—	50	0	0	2	0	0	0	—	—	—	0	0
2	0	0	1	—	5	5	2	20	10	0	0	10	10	0	0	0	0	0	0·01	0
50	0	0	0	—	2·5	4	8	10	40	4	1	10	5	0	0	—	—	0	0	0
100	0	0	0	—	10	0	0	5	10	0	0	2	0	—	—	—	—	—	0	0
50	0	0	10	—	3	2	4	80	50	0	—	10	2	0	0	—	—	0	0	0
10	0	0	0	—	15	10	160	20	25	5	20	20	100	0	0	0	0	0	1	0·03
—	—	—	—	—	5	0	40	60	50	—	—	40	10	—	—	0·1	0·3	3	5	0·5
50	0	0	0	—	20	—	5	10	100	20	5	30	50	0	0	0	0	0	0·1	0·3
200	4	0·2	2	0	10	10	5	60	100	5	4	100	40	0	0	0	0	0·9	2	1·1
—	—	—	—	—	—	—	5	80	25	0	0	10	—	—	—	—	—	—	0·01	0
30	0	0	4	0	5	1	4	10	10	0	0	6	30	0	0	—	—	—	0·02	0
10	0	0	—	—	1	0	10	50	50	0	0	20	4	0	0	—	—	—	0·01	0
—	—	—	—	—	3	—	5	—	20	0	0	3	20	0	0	—	—	—	0·05	0
10	0	0	—	—	0	0	0	0	10	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
200	1	0·1	10	—	8	10	15	60	50	1	1	10	20	0	0	0	0	0	0·1	0
5	0	0	0	—	5	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	—	—	10	2	4	60	10	5	2	2	10	0	0	0	0	0·01	0·02	0·002
20	0	0	0	—	2	0	30	40	70	—	—	4	—	—	—	—	—	0	0	0
—	—	—	—	—	0	0	20	0	10	0	0	2	0	0	0	—	—	0	0	0
2	0	0	0	—	0	0	5	5	20	0	—	0	—	—	—	—	—	—	0	0
0	0	0	0	—	—	0	—	0	10	0	—	1	—	—	—	—	—	—	0	0
5	0	0	—	—	1	0	0	0	2	0	—	8	3	—	—	—	—	—	0	0
90	0·2	0	0	—	10	5	15	80	30	10	2	30	20	0	0	0	0	0·01	0·04	0
10	0	0	0	0	5	0	1	2	5	0	0	2	0	0	0	—	—	0	0	0

Tabelle 1

Lfde. Nr.	Anzahl der untersuchten Vorkommen	Mineral	Fundort	Zusammensetzung
42		Lehm	Svartisen, Norwegen	siehe Ton
43		„	Rhonegletscher	„ „
44		„	Grönland	„ „
45	1	Lepidolith	Rozena, Mähren	$HKLiAl_3(SiO_4)_3$
46	1	Leucit	Vesuv	$KAlSi_2O_6$
47	1	Malakon	Madagaskar	$ZrO_2 . SiO_2$
48	16	Meteorstein	Imilac, Chile	Olivin + Bronzit + Pyroxene
49		„	Vigamo, Italien	„ „ „
50		„	Tennasilm	„ „ „
51	1	Molybdosodalith	Vesuv	$\sim 3\,(Na_4Al_4Si_4O_{16}) . 4\,NaCl$
52	5	Muskovit	Tromöen, Norwegen	$H_4K_2Al_4Si_6O_{21}$
53		„	Bodö, „	„
54	1	Natrolith	Brevik, „	$Na_2Al_2Si_3O_{10} . 2\,H_2O$
55	1	Nephelin	Norwegen	$Na_9K_2Al_{11}Si_{12}O_{46}$
56	1	Nephrit	China	$\sim (Na_2, Ca, Mg, Fe)\,Al_2(SiO_3)_4$
57	9	Olivin	Fichtelgebirge	$(Mg, Fe)_2SiO_4$
58		„	Meteorstein von Imilac, Chile	„
59		„	Ural	„
60	11	Orthit	Kragerö, Norwegen	$Ca_2(Al, Ce, Fe)(SiO_4)_3$
61	8	Orthoklas	Harz	$K_2Al_2Si_6O_{16}$
62		„	Iveland, Norwegen	„
63		„	Zentralalpen	„
64	2	Orangit	Langesundfjord, Norwegen	$ThSiO_4$
65	2	Pollux	Elba	$H_4Cs_4Al_4(SiO_3)_9$
66		„	Maine, U.S.A.	„
67	7	Pyroxen	Fichtelgebirge	$MgAl_2SiO_6$
68	15	Quarz	Evje, Norwegen	SiO_2
69		„	Brasilien	„
70		„	Steiermark	„
71	1	Rhodonit	Schweden	$MnSiO_3$
72	16	Sand	Nordsee	Gemisch von Quarz, Glimmer, Feldspat und Rutil
73		„	Altenelf, Norwegen	
74		„	Oberrhein	
75	5	Serpentin	Ural	$H_4Mg_3Si_2O_9$
76		„	Tromöen, Norwegen	„
77	1	Talk	Canada	$\sim 4\,MgSiO_3 . H_2SiO_3$
78	1	Thalenit	Iveland, Norwegen	$H_2Y_4Si_4O_{15}$
79	2	Thortveitit	„ „	$Y_2Si_2O_7$
80	34	Ton	Fjaerland, Norwegen	Gemisch von Feldspat, Quarz, Glimmer, $CaCO_3$ und Fe_2O_3
81		„	Harz	
82		„	Amazonas	
83	2	Zeolith	Faröer	$Na_2Al_2Si_2O_8 . 2\,H_2SiO_3$
84	1	Zinnwaldit	Altenberg	$F_2K_2(Li)Al_2Si_3O_9$

(Fortsetzung).

Cu	*Ag*	*Au*	*Cd*	*Hg*	*Ge*	*Sn*	*Pb*	*V*	*As*	*Sb*	*Bi*	*Mo*	*W*	*Ru*	*Os*	*Rh*	*Ir*	*Pd*	*Pt*	*Re*
4	0	0	1	—	2	0	0	0	0	0	—	0	0	—	—	—	—	—	0	0
0	0	0	0	—	0	0	0	15	2	0	0	5	—	0	0	—	—	—	0	0
20	0	0	0	—	5	0	2	50	30	0	0	5	0	0	0	—	—	0	0·02	0
3	0	0	0	—	5	0	6	5	20	2	0	10	—	—	—	—	—	—	0	0
20	0	0	0	—	30	2	6	60	10	0	0	25	20	—	—	—	—	—	0	0
40	0	0	0	—	5	2	150	30	50	0	1	5	50	0	0	0	0	0	0·03	0
2	0	0	0	—	10	0	4	60	30	0	0	2	10	0	0	—	—	0	0·1	0
15	0	0	0	—	6	8	2	11	5	0	—	0	0	—	—	—	—	—	—	0
6	0	0	—	—	15	2	0	40	10	0	0	3	5	0	0	0	0	0	0·03	0
0	0	0	0	—	5	0	4	10	5	—	—	1	—	—	—	—	—	—	0	0
10	0	0	0	—	20	—	7	30	150	1	0	15	10	0	—	—	—	0	0	0
25	0	0	0	—	6	2	10	200	30	0	—	20	5	0	0	—	—	—	—	0·01
—	—	—	—	—	2	0	5	5	10	0	0	8	0	0	0	—	—	—	0	0
20	0	0	0	—	10	0	0	3	15	0	—	1	0	—	—	—	—	—	0	0
10	—	—	—	—	2	0	—	—	40	0	—	15	5	—	—	—	—	—	0	0
30	0	0	—	—	4	5	5	80	50	2	0	5	—	0·01	0·05	0	0	0·05	0·08	0
2	0	0	—	—	10	0	0	10	5	0	0	0	0	0	0	—	—	—	0	0
60	0	0	0	—	2·5	0	1	100	30	0	—	20	2	—	—	—	—	—	0	0
20	0	0	0	—	20	20	15	120	50	0	—	10	30	0	0	0	0	0	0·1	0
50	0	0	2	—	2	0	0	10	—	1	0	5	2	0	0	0	0	0	0·03	0
10	0	0	—	—	—	—	0	—	20	—	—	5	0	—	—	—	—	—	0	0·02
20	0	0	—	—	10	1	5	5	5	—	—	1	—	—	—	—	—	—	0	0
10	0	—	—	—	60	10	∞	50	40	4	0·1	30	150	0	—	—	—	—	0	0·02
30	—	—	—	—	0	0	3	2	0	0	0	2	0	0	0	—	—	—	0	0
0	0	—	—	—	—	—	10	—	2	—	—	4	0	0	0	—	—	—	0	0
15	0	0	—	—	3	0	20	10	5	0	0	10	2	0	—	—	—	—	0	0·002
0	—	—	—	—	2	—	2	4	0	0	0	1	0·4	0	0	—	—	0	0	0·007
0	0	—	—	—	0	0	0	—	0	—	—	1	0	0	—	—	—	0	0	0
—	—	—	—	—	—	—	6	0	1	—	—	0	0	—	—	—	—	—	0	0
40	—	—	—	—	0	0	40	10	30	0	0	20	0	0	0	—	—	—	0	0
2	0	0	—	—	1	0	2	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0·007	0
0	—	—	—	—	0	0·2	0	0	0·5	—	—	1	0	—	—	—	—	0	0·04	0
5	—	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	1	—	—	—	—	—	0	0·01	0
20	0	0	—	—	2	0	0	80	20	0	0	10	10	0	0	—	—	0·08	0·1	0
60	0	0	—	—	5	2	3	20	30	0	0	15	—	—	—	—	—	—	0·05	0
4	0	—	—	—	2	0	0	2	5	0	0	0	0	—	—	—	—	0	0	0
90	1	0	—	—	35	4	100	—	50	0	1	25	80	—	—	—	—	0	0·6	0
30	0	0	—	—	10	2	30	100	150	2	0	30	200	0	0	0·5	0·8	3	4	0·6
50	0	—	—	—	5	0	0	0	5	0	0	2	0	—	—	—	—	—	0	0
8	0	—	—	—	0	0	5	—	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	0	0
0	0	0	—	—	8	20	70	5	2	—	—	0	—	—	—	—	—	0	0	0
—	—	—	—	—	0	0	2	4	2	—	—	4	2	0	0	—	—	0	0	0
—	—	—	—	—	5	—	30	—	20	—	—	10	0	—	—	—	—	—	0	0

Tabelle 1

Lfde. Nr.	Anzahl der untersuchten Vorkommen	Mineral	Fundort	Zusammensetzung
85	14	Zirkon	Ceylon	$ZrSiO_4$
86		„	Connecticut	„
87		„	Norwegen	„
			2. Carbonate.	
88	1	Aragonit	Mähren	$CaCO_3$
89	1	Cerussit	Freiung, Oberpfalz	$PbCO_3$
90	1	Dolomit	Tirol	$MgCO_3 . CaCO_3$
91	1	Magnesit	„	$MgCO_3$
92	2	Malachit	Ural	$CuCO_3 . Cu(OH_2$
93	2	Manganspat	Harz	$MnCO_3$
94	1	Siderit	Iglo, Ungarn	$FeCO_3$
95	2	Strontianit	Westfalen	$SrCO_3$
96	2	Witherit	Steiermark	$BaCO_3$
97	1	Zinkspat	Bolivien	$ZnCO_3$
			3. Nitrate	
98	1	Chilesalpeter	Atacama, Chile	$NaNO_3$
99	3	Fluocerit	Hundholmen, Norwegen	YF_3
100	5	Flussspat	„	CaF_2
101	2	Kainit	Stassfurt	$KCl . MgSO_4 . 3H_2O$
102	2	Karnallit	„	$KCl . MgCl_2 . 6H_2O$
103	1	Kryolith	Grönland	Na_3AlF_6
104	1	Steinsalz	Wielicska	$NaCl$
			4. Salze der Säuren von	
105	5	Apatit	Zinnwald	$Ca_5P_3O_{12}F$
106		„	St. Gotthard	„
107	4	Blomstrandin	Hitterö, Norwegen	$Y(Nb, Ta)O_3 . YTiO_3$
108	1	Coelestin	Eriesee, U. S. A.	$SrSO_4$
109	23	Columbit	Arendal, Norwegen	$(Fe, Mn)Nb_2O_6$
110		„	Moss, „	„
111		„	Madagaskar	„
112	8	Descloisit	Bolivien	$Pb_3V_3O_8 . Zn(OH)_2$
113	4	Euxenit	Kragerö, Norwegen	$Fe_2Nb_4O_{12} . Y_2Ti_4O_{11}$
114	6	Fergusonit	Arendal, „	$Y(Nb, Ta)O_4$
115	2	Gips	Wielicska	$CaSO_4 . 2H_2O$
116	1	Hübnerit	Gladstone, Colorado	$MnWO_4$
117	4	Ilmenit	Egersund, Norwegen	$FeTiO_3$

(Fortsetzung).

Cu	*Ag*	*Au*	*Cd*	*Hg*	*Ge*	*Sn*	*Pb*	*V*	*As*	*Sb*	*Bi*	*Mo*	*W*	*Ru*	*Os*	*Rh*	*Ir*	*Pd*	*Pt*	*Re*
40	0	—	—	—	40	20	700	5	30	2	—	60	190	0	0	—	—	—	0·1	0·01
10	0	—	—	—	—	—	∞	40	50	0	—	10	300	0	0	—	—	—	0	0
100	—	—	—	—	5	80	300	100	10	—	—	20	100	0	0	—	—	—	0·04	0·05

2. Carbonate.

10	0	0	—	—	1	0	—	4	2	0	0	2	0	0	—	—	—	—	0	0
300	0	—	—	—	10	5	∞	20	∞	5	—	40	—	—	—	—	—	—	0	0
10	0	—	—	—	0·2	—	—	5	20	—	—	0	—	—	—	—	—	—	0	0
0	0	—	—	—	—	—	5	0	3	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	0
∞	30	0	—	—	5	2	300	50	20	—	—	20	5	0	0	—	—	—	0	0
400	8	0	—	—	2	0	160	10	60	2	—	10	0	0	0	—	—	—	0	0
∞	0	—	—	—	5	—	20	5	30	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	0
5	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	0	0	—	—	—	—	—	—	0
2	0	—	—	—	0	0	5	0	10	0	0	5	—	0	0	—	—	—	0	0
∞	4	—	—	—	1	—	200	—	10	—	—	25	2	—	—	—	—	—	0	0

und Halogensalze.

0·5	—	—	—	—	0	0	0	0	0·2	—	—	0	0	0	—	—	—	—	0	0
30	0	—	—	—	5	2	4	10	5	—	—	3	20	0	0	—	—	—	0	0
200	0	—	—	—	30	0	1	5	10	0	—	8	6	0	—	—	—	—	0	0
0	—	—	—	—	2	—	0	0	1	—	—	0	—	—	—	—	—	—	0	0
1	—	—	—	—	0	—	0	0·2	0	—	—	0	0	—	—	—	—	—	0	0
50	—	—	—	—	10	0	0	3	6	—	—	10	0	0	0	—	—	—	0	0
0	—	—	—	—	2	—	—	0	0·3	—	—	0	0	0	—	—	—	—	0	0

Ti, P, V, Nb, Ta, S, Cr, Mo, W.

90	0	0	30	0	10	0	140	∞	∞	6	—	10	100	0	0	—	—	—	0·01	0
400	2	0	—	—	—	—	∞	900	300	—	—	30	20	0	0	—	—	—	0·04	0
50	0	—	—	—	80	40	∞	400	200	10	0·2	50	∞	0	0	—	—	—	0·1	0
10	0	—	—	—	0	0	40	0	10	0	—	4	0	—	—	—	—	—	—	0
100	2	0·05	10	0	40	5	600	400	60	0	5	50	∞	—	—	—	—	—	3	0·2
60	—	—	30	—	10	30	800	200	200	10	—	50	∞	0	0	—	0·1	0·8	1	0·1
150	—	—	—	—	20	100	∞	300	100	2	—	20	800	0·01	0	0·04	0·4	1	2	0·05
∞	—	—	—	—	10	2	∞	∞	∞	30	1	150	—	—	—	—	—	—	—	0
160	—	—	—	—	150	10	∞	60	50	5	—	50	∞	—	—	—	—	—	0·1	0·01
30	—	—	—	—	—	5	∞	100	50	—	—	30	400	—	—	—	—	—	0	0·02
2	—	—	—	—	0	—	0	—	2	—	—	3	0	0	0	—	—	—	0	0
200	—	—	—	—	90	—	—	—	—	—	—	900	∞	—	—	—	—	—	—	0·01
40	—	—	—	—	10	0	10	100	5	—	—	3	0	0·004	0	0	0	0	0·01	0

Tabelle 1

Lfde. Nr.	Anzahl der untersuchten Vorkommen	Mineral	Fundort	Zusammensetzung
118	3	Krokoït	Tasmania	$PbCrO_4$
119	1	Mimetesit	Badenweiler	$Pb_5As_3O_{12}Cl$
120	6	Monazit	Madagaskar	$CePO_4$
121	1	Pyromorphit	Freiberg	$Pb_5P_3O_{12}Cl$
122	1	Risörit	Risör, Norwegen	$Y(Nb, Ta)O_4 . Y_2(TiO_3)_3$
123	2	Samarskit	Moss, „	$Y_2(Nb, Ta)_2O_8$
124	2	Scheelit	Dunedin, Neu-Seeland	$CaWO_4$
125	1	Schwerspat	Brixlegg, Tirol	$BaSO_4$
126	18	Tantalit	Steinkopff, Südafrika	$Mn(Ta, Nb)_2O_6$
127		„	Finnland	„
128	2	Vanadinit	Arizona	$Pb_5V_3O_{12}Cl$
129	5	Wolframit	Zinnwald	$(Fe, Mn)WO_4$
130	3	Wulfenit	Bleiberg, Kärnten	$PbMoO_4$
131	1	Xenotim	Norwegen	YPO_4
132	1	Yttrotantalit	Raade, Norwegen	$Y_2(Ta, Nb)_2O_8$
		5. Oxyde.		
133	13	Chromeisenstein	Steiermark	$FeO . Cr_2O_3$
134		„	Tromsö, Norwegen	„
135	1	Cleveït	Brevik, „	U_3O_8
136	4	Eisenglanz	Långban, Schweden	Fe_2O_3
137	2	Hausmannit	„ „	Mn_3O_4
138	4	Magneteisenstein	Kiruna, „	Fe_3O_4
139	1	Molybdänocker	Knaben, Norwegen	MoO_3
140	2	Psilomelan	Harz	MnO_2
141	4	Pyrolusit	Platten, Böhmen	„
142	9	Rutil	Steiermark	TiO_2
143		„	Kragerö, Norwegen	„
144	1	Thorianit	Ceylon	$ThO_2 . UO_2$
145	1	Uranglimmer	Massachusetts	$Ca(UO_2)_2P_2O_8 . 8H_2O$
146	2	Uranpecherz	Joachimstal, Böhmen	U_3O_8
147	3	Zinnstein	Zinnwald	SnO_2
		6. Sulfide,		
148	1	Argyrodit	Bolivien	Ag_8GeS_6
149	4	Arsenkies	Skutterud, Norwegen	$FeAsS$
150	1	Arsennickelglanz	Loos, Schweden	$NiAsS_3$
151	1	Auripigment	Birma, Indien	As_2S_3
152	5	Bleiglanz	Südafrika	PbS
153	4	Buntkupferkies	Mansfeld	Cu_3FeS_3
154	4	Daubreelith	Meteorit vom Canion Diablo	$FeS + Cr_2S_3$

(Fortsetzung).

Cu	*Ag*	*Au*	*Cd*	*Hg*	*Ge*	*Sn*	*Pb*	*V*	*As*	*Sb*	*Bi*	*Mo*	*W*	*Ru*	*Os*	*Rh*	*Ir*	*Pd*	*Pt*	*Re*
∞	—	—	—	—	—	0	∞	5	60	—	—	200	5	—	—	—	—	—	0	0
—	—	—	—	—	—	—	∞	800	∞	30	—	20	50	—	—	—	—	—	0	0
200	0	—	—	—	—	—	∞	∞	∞	—	—	50	10	0	0	—	—	—	0·02	0
∞	—	—	—	—	30	—	∞	100	∞	10	—	6	400	0	—	—	—	—	0·05	0
10	0	—	—	—	10	30	∞	300	20	0	0	10	700	0	0	—	—	—	0·8	0·02
80	4	—	—	—	30	50	∞	100	5	—	—	35	∞	0	0	—	—	—	0·06	0·02
20	0	—	—	—	5	2	400	10	10	—	—	800	∞	0	0	—	—	—	0	0·02
2	0	—	—	—	0	0	20	0	0	—	—	0	—	0	0	—	—	—	0	0
40	0	0	6	0	20	60	800	400	20	0	—	60	200	0·002	0	—	—	0	0·03	0·03
100	0	0	—	—	40	10	60	50	10	0	—	40	900	0	0	—	—	—	0·1	0·08
∞	2	—	—	—	0	—	∞	∞	∞	—	0	200	10	0	0	—	—	0	0	0
200	—	—	—	—	70	400	100	—	40	2	0·1	∞	∞	0	0	—	—	—	0·01	0·02
100	0	—	—	—	5	—	∞	∞	300	4	0	∞	—	0	0	—	—	—	0	0
100	—	—	—	—	—	0	10	400	20	0	0	5	—	—	—	0	0	0	0	0
—	—	—	—	—	—	—	∞	—	50	—	—	25	—	—	—	—	—	—	0·04	0

5. Oxyde.

20	0	—	—	—	100	6	5	50	10	0	0	5	0	0·02	0·03	—	0·1	0·2	2	0·01
30	0	—	—	—	450	0	—	100	30	0	—	10	2	0·05	0·02	0·1	0·1	0·1	4	0·02
90	2	0·1	—	—	15	30	∞	∞	100	5	—	30	200	0	0	—	—	—	0·2	0
110	2	—	—	—	10	—	0	50	10	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
500	10	0·1	90	4	4	5	10	100	30	5	—	10	—	—	—	—	—	—	—	0
50	0	—	—	—	5	10	10	200	50	—	0	10	—	—	—	—	—	—	0·04	0
250	0	0	—	—	0	0	50	12	5	0	0	∞	—	—	—	—	—	0	0	0
∞	50	2	—	—	50	6	∞	300	150	10	20	40	30	0	0	0·5	0·4	2	2	0
100	4	0·2	—	—	20	10	∞	600	200	—	150	5	—	0	0	0·1	0·3	4	10	0
20	0	0	—	—	20	90	100	200	50	—	—	10	100	0·01	0	—	—	0	0·1	0·02
250	—	—	—	—	100	5	10	∞	100	2	0	50	5	0	0	0	0	0	0	0·01
300	2	0·05	40	0	50	120	∞	300	100	20	10	40	200	0	0	—	—	—	0·1	0
∞	—	—	—	—	—	—	∞	∞	∞	—	—	200	—	—	—	—	—	—	—	0
800	5	0·03	—	—	20	10	∞	700	400	30	400	100	400	0	0	—	—	—	0·2	0
50	—	—	—	—	200	∞	∞	50	200	30	—	60	∞	0·05	0	0·01	0·05	0·4	0·5	0·01

Selenide, Telluride.

∞	∞	90	—	∞	∞	∞	∞	500	∞	∞	40	100	—	—	—	—	—	—	0	0
∞	90	8	—	—	—	—	50	300	∞	—	—	60	—	—	—	—	—	—	0·4	0·01
∞	—	—	—	—	300	40	100	200	∞	20	—	100	—	—	—	—	—	3	5	0·05
—	—	—	—	—	5	0	0	20	∞	90	0	10	0	0	—	—	—	—	0	0
∞	∞	30	—	—	—	∞	∞	—	∞	400	∞	20	0	—	—	—	—	—	0·8	0·01
∞	∞	8	—	—	30	20	100	200	300	30	0	100	0	—	—	—	—	—	0·2	0·02
70	0	0	—	—	300	0	0	30	10	—	—	5	0	20	15	2	0·5	0	0	0

Tabelle 1

Lfde. Nr.	Anzahl der untersuchten Vorkommen	Mineral	Fundort	Zusammensetzung
155	1	Enargit	Butte, Montana	Cu_3AsS_4
156	7	Fahlerz	Tirol	$Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$
157		„	Cornwall	Ag_3AsS_3
158	1	Franckeit	Bolivien	$Pb_5Sn_2Sb_2S_{12}$
159	1	Germanit	Tsumeb, Ostafrika	$Cu_2S + GeS_2 + As_2S_3$
160	3	Grauspiessglanz	Waldhaus, Thüringen	Sb_2S_3
161	1	Hauerit	Kalinka, Ungarn	MnS_2
162	1	Kobaltglanz	Skutterud, Norwegen	$CoAsS$
163	6	Kupferglanz	Butte, Montana	Cu_2S
164	15	Kupferkies	Clausthal	$CuFeS_2$
165	2	Kupferschiefer	Mansfeld	Ton + Kalk + Cu_2S + $CuFeS_2$
166	21	Magnetkies	Evje, Norwegen	FeS
167		„	Froysaa, Norwegen	„
168		„	Sulitjelma, Norwegen	„
169	1	Manganblende	Nagyag, Siebenbürgen	MnS
170	1	Markasit	Westfalen	FeS_2
171	60	Molybdänglanz	Telemarken, Norwegen	MoS_2
172		„	Japan	„
173		„	Bolivien	„
174		„	Sibirien	„
175		„	Colorado	„
176	2	Pentlandit	Espedalen, Norwegen	$Fe(Ni)S$
177	2	Realgar	Kresovo, Bosnien	AsS
178	15	Schwefelkies	Setesdalen, Norwegen	FeS_2
179		„	Sulitjelma, Norwegen	„
180		„	Froysaa, Norwegen	„
181	1	Selenblei	Tilkerode, Harz	$PbSe$
182	1	Selenkupfer	Strickerum, Schweden	Cu_2Se
183	2	Silberglanz	Freiberg	Ag_2S
184	1	Sulvanit	Burra-Burra, Südaustralien	Cu_3VS_4
185	1	Tellurblei	Altai	$PbTe$
186	1	Tellursilber	„	Ag_2Te
187	5	Troilit	aus Meteoreisen von Ixtlahuaca, Mexiko	FeS
188		„	aus Meteoreisen vom Canion Diablo	„
189		„	aus Meteorstein von Tennasilm	„
190	1	Wismutglanz	Toreby, Norwegen	Bi_2S_3
191	3	Zinkblende	Schlesien	ZnS
192	1	Zinnkies	Cornwall	Cu_2FeSnS_4
193	1	Zinnober	Almadén, Spanien	HgS

(Fortsetzung).

Cu	*Ag*	*Au*	*Cd*	*Hg*	*Ge*	*Sn*	*Pb*	*V*	*As*	*Sb*	*Bi*	*Mo*	*W*	*Ru*	*Os*	*Rh*	*Ir*	*Pd*	*Pt*	*Re*
∞	∞	15	—	—	160	100	∞	400	∞	—	—	200	—	0	0	—	—	—	0·3	0·02
∞	∞	60	700	540	200	400	∞	—	∞	∞	∞	50	10	—	—	—	—	—	0·2	0
∞	∞	8	—	—	—	∞	∞	100	∞	∞	900	300	—	—	—	—	—	5	2	0
∞	∞	—	350	100	600	∞	∞	30	∞	∞	∞	70	40	0	0	—	—	—	0·4	0
∞	800	40	120	10	∞	200	500	50	∞	150	60	900	200	0	0	0	0	0·2	0·2	0·03
30	0	0	—	—	25	10	900	40	∞	∞	800	40	—	0·04	0	—	—	—	0·1	0·01
10	0	0	—	—	—	—	∞	—	30	10	0	20	—	—	—	—	—	—	0	0
∞	200	10	40	0	50	10	30	100	∞	150	20	150	—	—	—	—	—	—	2	0
∞	500	12	200	25	300	40	30	200	90	—	—	40	0	0	0	0	0	0·2	0·1	0·04
∞	800	20	180	—	90	50	100	250	250	20	5	70	2	0	0	—	—	—	0·1	0·08
∞	500	10	—	—	50	50	120	600	100	12	2	40	1	—	—	—	—	—	0·05	0·03
∞	—	—	—	—	60	5	30	—	20	—	—	40	2	0·01	0·3	0·02	0·5	5	2	0·03
∞	100	2	—	—	20	80	100	100	50	10	3	30	5	0	0·09	0	0·2	2	3	0·02
∞	60	—	—	—	—	—	90	20	150	0	—	20	—	0	0	—	—	—	1	0·02
110	30	2	180	5	10	—	60	—	100	—	4	10	0	0	0	0	0	0	0·02	0
∞	100	4	—	—	90	4	30	200	50	—	—	30	0	0	—	—	—	—	0·1	0·03
∞	5	—	—	—	50	0	300	150	100	—	—	∞	4	0·006	0·01	0	0	0	0·06	21
350	2	—	—	—	20	3	60	600	400	10	1	∞	1	0	0	0	0	0	0·04	10
100	—	—	—	—	—	—	100	30	200	0	—	∞	0	0	0	0	0	0	0	0·05
400	—	—	0	0	5	0	50	20	50	1	0	∞	0	—	—	—	—	—	—	0·6
200	—	—	—	—	30	—	200	100	100	—	—	∞	—	—	—	—	—	—	—	1·8
∞	140	6	—	—	10	4	30	80	40	—	—	25	0	0	0·1	0	0·6	4	2·5	0·01
—	—	—	—	—	—	20	0	10	∞	40	0	5	—	0	—	—	—	—	0	0
400	10	0·4	—	—	10	20	20	110	200	10	4	10	0	—	—	—	—	—	—	0·01
∞	70	4	10	0·4	8	—	400	100	50	2	0	20	0	0	—	—	—	0·5	0·3	0·01
150	—	—	—	—	20	—	50	10	20	—	—	5	—	—	—	—	—	—	0	0
∞	∞	250	300	∞	40	100	∞	20	200	10	25	80	0	0	0·1	0	5	90	40	0·8
∞	∞	100	—	—	—	—	∞	∞	∞	300	∞	10	—	—	—	—	0·6	5	10	0·2
∞	∞	200	—	—	—	—	250	—	150	10	4	60	—	—	—	2	1	9	4	0·07
∞	—	—	—	—	20	350	∞	∞	∞	—	—	200	—	0	—	—	—	0	0	0·005
∞	∞	400	10	—	7	150	∞	40	—	—	—	100	—	0	0·05	2	2	30	10	0·01
∞	∞	∞	—	300	—	—	∞	—	200	—	—	60	—	0	0	12	15	60	50	0
400	15	0·2	—	—	600	400	500	—	200	—	—	15	0	5	8	1	1	2	6	0·004
800	60	0·5	20	0·2	∞	∞	900	30	600	4	0·2	10	4	9	6	0·8	0·5	5	5	0·01
300	5	0	—	—	∞	15	60	150	100	0	0	40	0	20	10	0	0	0·5	0·3	0·04
150	—	—	—	—	—	—	∞	0	200	300	∞	30	0	0	0	0	0	0	0·4	0·02
∞	150	3	800	60	150	40	∞	30	∞	600	100	90	2	—	—	—	—	0·2	0	0
∞	100	2	30	—	50	∞	∞	200	∞	∞	150	250	∞	—	—	—	—	—	0·1	0
30	—	—	—	∞	—	—	20	—	140	5	0	2	—	—	—	—	—	—	—	0

Tabelle 1

Lfde. Nr.	Anzahl der untersuchten Vorkommen	Mineral	Fundort	Zusammensetzung
				7. Gediegene Metalle
194	1	Arsen	Freiberg, Sachsen	As
195	2	Arseneisen	Reichenstein, Schlesien	$FeAs_2$
196	1	Arsennickel	Mansfeld	$NiAs$
197	1	Arsensilber	Andreasberg, Harz	Ag, As
198	1	Blei	Långban, Schweden	Pb
199	1	Domeykit	Paracatas, Mexiko	Cu_3As
200	2	Gold	Ural	Au
201	2	Kupfer	Kviteseid, Norwegen	Cu
202	20	Meteoreisen	Canion Diablo, U. S. A.	Fe, Ni
203		„	Mukerup, Südafrika	„
204		„	Toluca, Mexiko	„
205	8	Osmiridium	New South Wales	Os, Ir
206		„	Ural	„
207	11	Platinerz	„	Pt, Fe
208		„	Brasilien	„
209	1	Platiniridium	Ural	Pt, Ir
210	2	Silber	Kongsberg, Norwegen	Ag
211	1	Sperrylith	Vermillion Mine, Ontario, Canada	$PtAs_2$
212	1	Wismut	Schneeberg, Sachsen	Bi

vorkommt, arbeiteten wir auch für andere Metalle Anreicherungs- und Nachweismethoden von ähnlicher Empfindlichkeit aus, auf die wir in nächster Zeit an anderer Stelle eingehen werden.

Wir verweisen in den folgenden Abschnitten, in denen wir über die Resultate der ausgeführten 1600 Mineralanalysen berichten, bei den einzelnen Vorkommen in Klammern auf die Analysennummern der Tabelle 1. In dieser Tabelle haben wir eine Auswahl der auf Rhenium untersuchten Mineralien zusammengestellt. Wir haben nur diejenigen gut definierten Mineralien hier aufgenommen, die sich durch einen merklichen Rheniumgehalt auszeichnen, oder deren positiver oder negativer Gehalt uns für die Verteilungsdaten des Rheniums von Interesse scheint. Von den einzelnen Mineralien haben wir die Zahl der untersuchten Vorkommen angegeben, aber meist nur ein Beispiel aufgeführt, — ausser wenn der Rheniumgehalt in den verschiedenen Vorkommen bedeutende Unterschiede zeigte.

(Fortsetzung).

Cu	*Ag*	*Au*	*Cd*	*Hg*	*Ge*	*Sn*	*Pb*	*V*	*As*	*Sb*	*Bi*	*Mo*	*W*	*Ru*	*Os*	*Rh*	*Ir*	*Pd*	*Pt*	*Re*
und Arsenide.																				
—	—	—	—	—	130	10	60	10	∞	500	60	50	–	—	—	—	—	—	—	0
300	—	—	—	—	—	—	300	—	∞	—	—	20	—	—	—	—	—	—	0·2	0
∞	50	—	—	—	—	120	80	100	∞	20	40	15	—	—	—	—	—	3	1	0·01
∞	∞	150	—	—	—	—	400	0	∞	200	30	10	—	—	—	0·8	0·2	3	20	0
∞	∞	—	—	—	—	—	∞	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	0
∞	∞	25	—	—	—	—	100	30	∞	10	50	4	—	0	0	—	—	—	5	0·002
300	∞	∞	0	10	0	20	5	0	60	0	4	2	0	0	4	60	30	400	600	0
∞	∞	200	—	—	0	0	50	0	10	0	0	5	0	0	—	—	—	—	0·3	0
100	8	1	—	—	180	50	30	20	150	—	—	10	—	8	3	—	—	—	18	0·006
450	6	0	5	—	300	120	100	5	300	5	0·3	21	10	30	25	4	5	15	22	0·01
150	—	—	—	—	100	60	50	—	40	—	—	15	—	20	30	—	—	20	10	0
100	—	800	—	—	0	0	—	0	5	—	0	1	0	∞	∞	400	∞	900	∞	0·1
40	600	∞	2	—	0	10	80	0	10	—	—	5	—	∞	∞	∞	∞	300	∞	1
300	200	500	0	—	0	—	—	—	10	0	0	10	0	300	800	∞	∞	700	∞	0·8
∞	∞	∞	—	—	0	4	30	0	2	0	—	2	—	900	∞	∞	∞	∞	∞	0·03
10	—	200	—	—	0	0	5	—	0	0	0	0	—	200	100	∞	∞	∞	∞	0
∞	∞	∞	—	—	—	—	50	—	10	90	200	5	0	—	—	—	—	10	40	0
∞	300	40	—	—	—	200	∞	—	∞	∞	—	30	—	1	10	∞	∞	800	∞	0·02
—	—	—	—	—	—	600	∞	—	∞	∞	∞	20	—	—	—	—	—	—	0·8	0

Zur Mineralbeschaffung haben wir mehrere Reisen nach Skandinavien[1]) unternommen; daher findet sich unter den angeführten Mineralien ein verhältnismässig grosser Prozentsatz skandinavischer Vorkommen. Wir haben uns aber bemüht, auch aus allen anderen Teilen der Erde Mineralien zu erhalten.

Die Tabelle ist aus systematischen Gründen nach Silicaten, Carbonaten, Halogeniden, Salzen der Säuren von Schwefel, Phosphor, Niob, Tantal usw., Oxyden, Sulfiden und gediegenen Elementen geordnet. Innerhalb dieser Gruppen sind die Mineralien alphabetisch untereinander gestellt. Spalte 1 enthält die Nummer des Minerals (fortlaufend durch die ganze Tabelle), Spalte 2 die Anzahl der untersuchten Vorkommen, Spalte 3 den Namen des Minerals, Spalte 4 den Ort oder die Gegend seines Vorkommens, Spalte 5 seine ungefähre Brutto-

[1]) I. und W. Noddack, Deutsche Forschung, Heft 15, loc. cit.

zusammensetzung, Spalte 6 die gefundene Konzentration der Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe Kupfer, Silber, Gold, Cadmium, Quecksilber, Germanium, Zinn, Blei, Vanadin, Arsen, Antimon, Wismut, Molybdän, Wolfram, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Rhenium in dem betreffenden Mineral als mit 10^6 multiplizierten Gehalt. Da wir in der Tabelle nur die kleinen Beimengungen an diesen Elementen angeben, haben wir Gehalte über 10^{-3} durch das Zeichen ∞ angedeutet.

Wir haben ausser dem Rheniumgehalt auch die anderen genannten Elemente angegeben, da wir mit deren Hilfe die Verteilungsbahn des Rheniums studieren wollten und da eine Analysenzusammenstellung der „kleinsten Bestandteile" von Mineralien in einer derartigen Ausdehnung noch nicht existiert und als Ergänzung zu den bisherigen Mineralanalysen dienen kann, die meist schon bei einem Gehalt von 10^{-3} abbrechen. Ausserdem ergibt sich aus unseren Analysen eine Anzahl neuer Vorkommen seltener Elemente.

Nicht alle Mineralien wurden auf alle 21 Elemente hin untersucht; ein Strich in Spalte 6 der Tabelle bedeutet, dass hier auf das betreffende Element nicht geprüft wurde. Das Zeichen 0 besagt, dass von dem betreffenden Element in dem Mineral nichts aufgefunden wurde. Da die Masse der zur Analyse genommenen Mineralmenge zwischen 10 g und 10 kg schwankte, ist der negative Befund verschieden zu bewerten; er bedeutet im allgemeinen $< 10^{-7}$, bei Rhenium jedoch immer $< 10^{-8}$. Da ein grosser Teil der Zahlen von Auswertungen der Röntgenspektrogramme von Aufarbeitungsprodukten stammt, sind die angeführten Werte im allgemeinen mit einem Fehler von etwa $\pm 25\,\%$ behaftet.

Vorkommen des Rheniums in Meteoriten.

Ehe wir uns dem Vorkommen des Rheniums im Erdball zuwenden, wollen wir kurz sein kosmisches Vorkommen in Meteoriten besprechen. Dies liegt zwar ausserhalb des Themas unserer Arbeit, doch zeigen die Meteoriten gegenüber der weitgehend differenzierten Erdoberfläche einen sehr einfachen Aufbau und die aus Meteoritenanalysen gewonnenen Daten sind für unsere Vorstellungen von der Gesamthäufigkeit des Rheniums im Weltraum und seiner Häufigkeit in der Erdrinde so wichtig, dass wir sie der Besprechung des irdischen Vorkommens voransetzen wollen.

Wir haben Rhenium in 21 Eisenmeteoriten (202 bis 204), im Troilit (den Sulfidknollen) von 5 Eisenmeteoriten (187, 188), ferner

in der Sulfidphase von 2 Steinmeteoriten (189) nachgewiesen. Eine Mittelwertsanalyse von 16 Eisenmeteoriten ergab einen Gehalt von $8{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$ Rhenium. Als Mittelwert aus 7 Troiliten ergab sich ein Gehalt von $1{\cdot}0 \cdot 10^{-9}$ Rhenium[1]).

Um den Teilungskoeffizienten des Rheniums und seiner Nachbarn im periodischen System zwischen der Eisen- und der Eisensulfidschicht durch Laboratoriumsversuche kennen zu lernen, haben wir eine Reihe von Schmelzversuchen ausgeführt, bei denen wir die Verhältnisse der Eisenmeteoriten nachahmten. Eisenpulver mit einem Gehalt von 7% Nickel, 0·6% Kobalt, 0·2% Eisenphosphid und 0·1% Eisencarbid wurde mit der gleichen Menge Eisensulfidpulver gemischt. Zu diesem Gemisch wurden Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium und Osmium in Form metallischer Pulver zugegeben, und zwar variierten wir die Konzentration jedes einzelnen dieser Elemente bei den verschiedenen Versuchen zwischen 0·05 und 1% der Gesamtmenge (Eisen + Eisensulfid). Das Gemisch wurde im Zirkontiegel im Vakuumofen $^1/_2$ Stunde geschmolzen. Nach dem Erkalten liessen sich Eisenphase und Troilit gut trennen; sie wurden einzeln analysiert. Da man annehmen konnte, dass die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden Phasen in der kurzen Zeit nicht vollständig erfolgen könnte, wurden bei einer zweiten Versuchsreihe die Zusatzelemente in Form ihrer Sulfide angewandt, und zwar als Cr_2S_3, MnS, MoS_2, WS_2, ReS_2, RuS_2 und OsS_2.

Die Analysen ergaben, dass die Teilungskoeffizienten in weiten Grenzen unabhängig von der Konzentration und der Schmelztemperatur sind. Dagegen unterschieden sich die Koeffizienten der beiden Versuchsreihen voneinander in dem Sinne, dass alle Elemente im Falle ihrer Verwendung als reine Metalle stärker „siderophil" waren, als wenn sie in Form ihrer Sulfide zugesetzt wurden.

In Tabelle 2 sind die Teilungskoeffizienten aus zwei Versuchsreihen wiedergegeben. Spalte 1 enthält die Symbole der gelösten Elemente, Spalte 2 (T_{Me}) den Teilungskoeffizienten $\frac{Fe}{FeS}$ der einzelnen Elemente für den Fall des Metallzusatzes, Spalte 3 (T_S) den Teilungskoeffizienten $\frac{Fe}{FeS}$ der Elemente, die als Sulfide zugesetzt waren.

[1]) Vgl. I. und W. Noddack, Die Häufigkeit der chemischen Elemente (Naturw. 18, 757. 1930).

Tabelle 2. Teilungskoeffizienten einiger Elemente $T\frac{Fe}{FeS}$.

Element	T_{Me}	T_S
Cr	0·3	0·3
Mn	0.5	0·3
Mo	3	1·5
W	6	5
Re	8·5	7
Ru	7	6
Os	12	8

Aus den vorhin genannten Mittelwertsanalysen von Eisenmeteoriten und Troiliten ergibt sich für Rhenium ein statistischer Teilungskoeffizient $T\frac{Fe}{FeS} = 8{\cdot}0$. Der Wert liegt nahe an dem Wert T_{Me} für Rhenium. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Annahme, dass sich der Troilit beim Abkühlen der Eisenmeteoriten aus der Eisenlösung ausgeschieden hat. In welcher Form sich die zugesetzten Elemente in der Sulfidschicht lösen, ist noch nicht bekannt.

Wir haben weiterhin eine Reihe von Schmelzversuchen angestellt, bei denen die Metall- und die Sulfidphase aus anderen Elementen als Eisen bestanden, z. B. aus Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Molybdän, oder aus Gemischen dieser Metalle. Die Teilungskoeffizienten des Rheniums zwischen Metall- und Sulfidphase sind hierbei häufig ganz andere. In geochemischer Hinsicht interessieren sie nicht und sollen daher hier nicht aufgeführt werden. Dagegen sind sie von Wichtigkeit für die Anreicherung des Rheniums bei gewissen Hüttenprozessen. Wir werden an anderer Stelle darüber berichten.

Bei der Analyse einzelner, sorgfältig von metallischem Eisen und Troilit befreiter Steinmeteoriten (48 bis 50) liess sich zunächst kein Rhenium nachweisen. Erst als wir ein Gemisch von 42 Steinmeteoriten im Gesamtgewicht von etwa 2 kg analysierten, fanden wir einen Rheniumgehalt von $8 \cdot 10^{-10}$.

Über den Verteilungskoeffizienten des Rheniums zwischen Eisen- und Steinmeteoriten lässt sich zur Zeit noch nichts aussagen, da über die Entstehung der Meteoriten noch völlige Unsicherheit besteht.

Schmelzversuche, die wir ausführten, um den Teilungskoeffizienten des Rheniums zwischen Olivin- und Eisenphase zu ermitteln, zeigten, dass das Rhenium in viel stärkerem Masse in die Eisenphase geht, als man aus dem Koeffizienten $\frac{Re \text{ in Steinmeteoriten}}{Re \text{ in Eisenmeteoriten}}$ berechnet.

Bildet man aus allen Meteoritenanalysen den Mittelwert, so ergibt sich für Rhenium eine Atomhäufigkeit von $1{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$, wenn man die des häufigsten Elements (Sauerstoff) gleich Eins setzt[1]). Für den Massenanteil des Rheniums an dem Aufbau des uns zugänglichen Weltalls findet man $3{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$. Rhenium ist also eines der seltensten stabilen Elemente.

Die empfindlichsten Linien des Rheniumspektrums haben die Wellenlängen 4890·0, 3464·9, 3460·6 und 3451·9 Å. Diese Linien finden sich auch im Spektrum der Sonne (vgl. Rowlands Atlas des Sonnenspektrums). Da aber die drei letzteren Linien zugleich Linien anderer Elemente sind, bleibt nur die Rheniumlinie 4890·0 Å übrig, auf die keine fremde Linie zu fallen scheint, so dass durch sie das Vorhandensein von Rhenium auf der Sonne wahrscheinlich gemacht wird.

Die Verteilung des Rheniums im Erdball.

Wir wollen versuchen, die an Meteoriten gewonnenen Resultate über die Verteilung und Häufigkeit des Rheniums auf den Erdball zu übertragen.

Die Erde hat bei ihrer Entstehung eine gewisse Rheniummenge mitbekommen, deren Massenanteil wir gleich dem in Meteoriten zu $3{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$ setzen wollen. Die Erscheinungsformen der Erdoberfläche zeigen, dass dem gegenwärtigen Zustand ein heisserer vorangegangen ist, und es liegt nahe anzunehmen, dass die ganze Erde einmal ein Gasball gewesen ist, dessen Oberflächentemperatur oberhalb der Existenzgrenze aller chemischen Verbindungen lag. In diesem Zustand war die Verteilung der chemischen Elemente nur durch ihr Atomgewicht bestimmt. Unter dem Einfluss der Gravitation reicherten sich die schweren Atome, also auch das Rhenium, nach dem Zentrum zu an; durch Diffusion und Konvektion wurde diese Anreicherung wieder vermindert. Eine quantitative Abschätzung der einzelnen wirksamen Faktoren ist zur Zeit nicht möglich, da wir das ursprüngliche Volumen des Gasballes nicht kennen und nicht wissen, innerhalb welcher Zeit sich die Erde auf ihr jetziges Volumen zusammenzog und welchen äusseren Einflüssen sie unterlag.

Bei der Abkühlung der Erde von der Oberfläche her mussten sich zuerst Kondensate der schwerstflüchtigen Elemente bilden, die infolge ihres grösseren spez. Gewichts in die Tiefe sanken. Vorzugs-

[1]) Vgl. I. und W. Noddack, Naturw., loc. cit.

weise zu diesen Elementen hat das Rhenium wegen seines hohen Siedepunktes gehört, so dass schon früh eine Verarmung der Erdoberfläche an Rhenium eintrat.

Die Vorgänge, die sich bei der weiteren Abkühlung der Erde abspielten, und die Temperaturen, bei denen die chemischen Affinitäten zu wirken begannen, sind erst zum kleinsten Teil bekannt. Auch wissen wir nichts Sicheres über den heutigen Zustand des Erdinneren. Man nimmt häufig an, dass die Erde sich aus konzentrischen Schichten aufbaut, nämlich Eisen-Nickelkern, Oxyd-Sulfidschale und Silicathülle. Einen Nachweis der Grenzflächen dieser Schichten glaubt man in den zwei Diskontinuitätsflächen zu sehen, an denen die Erdbebenwellen aus dem Inneren heraus reflektiert werden[1]).

Gegen diese Ansicht lassen sich manche Bedenken erheben. Der Anstieg der Temperatur nach dem Erdinneren zu macht es wahrscheinlich, dass schon an der äusseren Diskontinuitätsfläche (in 1200 km Tiefe) eine Temperatur herrscht, bei der die meisten chemischen Verbindungen noch nicht bestehen können. Demnach wären die Diskontinuitätsflächen nicht Grenzflächen zwischen verschiedenen chemischen Verbindungen, wie Silicat gegen Oxyd-Sulfid und Oxyd-Sulfid gegen Nickel-Eisen, sondern vielleicht thermische Grenzflächen zwischen verschiedenen Aggregatzuständen, etwa Meniscen an kritischen Punkten.

Da wir über die gegenseitige Mischbarkeit und Löslichkeit derartiger, auf die Dichte fester Körper komprimierter Gase nichts wissen, lässt sich für den Gradienten der Rheniumverteilung im Erdinneren nur als wahrscheinlich annehmen, dass wegen der vorhin erwähnten Gravitationswirkung der Rheniumgehalt nach dem Zentrum zu steigt.

Gut bekannt ist uns nur die äusserste feste Silicatschale unseres Planeten in der Dicke von etwa 20 km. Um den mittleren Rheniumgehalt dieser Schicht kennen zu lernen, analysierten wir ein Gemisch von 110 Eruptivgesteinen aus verschiedenen Gegenden der Erde und fanden darin $1 \cdot 10^{-9}$ Rhenium[2]). Die an einigen Stellen der Erdoberfläche zutage tretenden Tiefengesteine [Eklogite[3])] lassen uns einen beschränkten Blick in die Struktur der nächsten 50 bis 100 km tun. Da wir den mittleren Gehalt des Erdballs zu $3{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$ Rhenium ansetzen und annehmen, dass im tiefen Inneren eine Anreicherung des

[1]) Vgl. Wiechert, Nachr. Götting. Ges. 1897, 221, und Gutenberg, Lehrbuch der Geophysik. [2]) Vgl. I. und W. Noddack, Naturw. 18, 737. 1930. [3]) Vgl. Eskola, Vidensk. Selsk. Skr. Oslo, math.-naturw. Kl. Nr. 8. 1921.

Rheniums nach dem Mittelpunkt zu stattgefunden hat, müssen sich zwischen der Oberfläche und dem tiefen Inneren weite Strecken finden, in denen der Rheniumgehalt erheblich kleiner als 10^{-10} ist. In der Tat zeigen die Mittelwertsanalysen der Eklogite, dass der Gehalt dieser Mineralien an Rhenium unter 10^{-10} liegt.

Bei der Abkühlung des Erdballs bildete sich an der Oberfläche das flüssige Silicatmagma, in dessen thermischer Differentiation alle Daten der uns zugänglichen Geochemie des Rheniums liegen. Das Magma enthielt bei hoher Temperatur eine gewisse Menge an Sulfiden gelöst. Diese schieden sich bei weiterer Abkühlung (bei etwa 1500°) fast vollständig aus, und zwar nahm das vorwiegend vorhandene Eisen dabei alle Elemente mit, die dem Silicat gegenüber chalkophil sind, unter ihnen auch das Rhenium.

Da sich die Verhältnisse bei der Betrachtung der weiteren Entwicklung der Erdrinde immer mehr komplizieren, sollen nachstehend die sulfidischen und die oxydischen Vorkommen getrennt besprochen werden.

Vorkommen des Rheniums in sulfidischen Mineralien.

Die Hauptprodukte der ersten sulfidischen Ausscheidungen der Silicatschale sind die primären Nickelpyrite, Magnetkiese (166 bis 168) und Pentlandite (176). In ihnen haben sich zahlreiche Elemente angereichert, die sich gegenüber den Phasen Silicat-Eisensulfid chalkophil verhalten, darunter vor allem Kupfer, Silber, Gold, Molybdän, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin. Zu diesen gesellt sich Rhenium. Da der Gehalt der primären Sulfide an kleinen Beimengungen starken Schwankungen unterworfen ist, haben wir, um einen Überblick über die mittlere Häufigkeit des Rheniums und einiger anderer Metalle in diesen Mineralien zu gewinnen, eine Mittelwertsanalyse von ihnen ausgeführt. Zu diesem Zweck stellten wir ein Gemisch aus 35 Magnetkiesen, 10 primären Pyriten, 8 Pentlanditen und 4 Nickelpyriten verschiedener Fundorte her und analysierten es auf eine Reihe von Elementen hin. Die Resultate sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Spalte 1 enthält die Symbole der Elemente, Spalte 2 die Gehalte des Gemisches an diesen; in Spalte 3 ist der Rheniumgehalt des Gemisches $= 1$ gesetzt und die Gehalte der anderen Elemente sind danach umgerechnet.

Bei der Berechnung der Analyse haben wir eine Anzahl von lithophilen Elementen, wie z. B. Natrium, Magnesium, Aluminium,

Silicium, Kalium, Calcium und Titan als oxydische Verunreinigungen des Mischsulfids angesehen und nicht berücksichtigt.

Tabelle 3.

Mittlere Zusammensetzung primärer irdischer Sulfide.

Element	Gehalt für Σ-Elemente = 1	Gehalt für $Re = 1$	Element	Gehalt für Σ-Elemente = 1	Gehalt für $Re = 1$
S	$4{\cdot}04 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{7}$	*Pd*	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{2}$
P	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{5}$	*Ag*	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{2}$
V	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{3}$	*Cd*	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{3}$
Cr	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{3}$	*In*	$7 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{1}$
Mn	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{4}$	*Sn*	$5 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{3}$
Fe	$5{\cdot}39 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{7}$	*Sb*	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{1}$
Co	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{5}$	*Te*	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$
Ni	$3{\cdot}14 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{6}$	*W*	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$
Cu	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{5}$	*Re*	$2 \cdot 10^{-8}$	1
Zn	$8{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{5}$	*Os*	$1 \cdot 10^{-7}$	5
Ga	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$	*Ir*	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{1}$
Ge	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{2}$	*Pt*	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$
As	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{3}$	*Au*	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{1}$
Se	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{4}$	*Hg*	$2 \cdot 10^{-8}$	1
Mo	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{3}$	*Tl*	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{1}$
Ru	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{1}$	*Pb*	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{3}$
Rh	$3 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{1}$	*Bi*	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{2}$

Aus der Tabelle geht hervor, dass der mittlere Rheniumgehalt primärer Sulfide $= 2 \cdot 10^{-8}$ ist. Der Anreicherungsfaktor gegenüber dem Rheniumgehalt der äusseren Silicatschale ($\sim 1 \cdot 10^{-9}$) ist demnach $= 20$. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der auf S. 212 mitgeteilten Beobachtung, dass bei hoher Temperatur das Gleichgewicht $ReO_2 \rightarrow ReS_2$ nach der Seite des Sulfids hin verschoben ist.

Andere primäre Sulfide, z. B. primärer Arsenkies (149) und Kupferkies, und auch der Sperrylith (211) zeigten ähnliche, aber nie merklich grössere Rheniumgehalte als $2 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 3 enthält eine Reihe von Elementen, die das Eisen begleiten. Viele dieser Metalle konnten bei der Differentiation der Sulfide in der Erdrinde mineralbildend auftreten oder doch wesentliche Bestandteile von Mineralien werden. Beim Rhenium hat sich diese Tendenz aus den auf S. 213 geschilderten Gründen niemals durchgesetzt.

Da alles Suchen nach einem spezifischen Rheniummineral vergeblich verlief, war es von Wichtigkeit, wenigstens solche Mineralien

aufzufinden, in denen eine merkliche Anreicherung dieses Elements gegenüber den primären Sulfiden stattgefunden hat. Einer solchen Anreicherung begegnen wir bei denjenigen Mineralien, die ihre Entstehung der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf gelöste oder gasförmige Metallverbindungen verdanken. Je nach der Temperatur und dem Aggregatzustand des an den Reaktionen beteiligten Wassers unterscheidet man hierbei zwischen pneumatolytischen und hydrothermalen Mineralbildungen. Die sulfidbildenden Elemente dieser Zone entstammen zum grössten Teil den Resten von Schwermetallen, die der primären Sulfidausscheidung entgingen, zum kleineren Teil den primären Sulfiden selbst. Die Art des Vorkommens dieser Mineralien weist darauf hin, dass sie meist bei Temperaturen unter 1000° entstanden sind, als der wesentliche Teil der Erdrinde schon fest war. Durch Halogene (Fluor und Chlor) oder Halogenwasserstoffe wurden die im Silicatmagma enthaltenen Schwermetalle in Halogenide verwandelt, von denen die leichtflüchtigen bei Druckverminderung abdestillierten[1]) und beim Zusammentreffen mit Schwefelwasserstoff die pneumatolytischen Sulfide bildeten.

Da die Halogenide der chemischen Elemente in ihren Eigenschaften, besonders in der Löslichkeit, der Reaktionsfähigkeit und der Flüchtigkeit, grössere Unterschiede aufweisen als die Sulfide, traten bei diesen Prozessen weitgehende Fraktionierungen ein, und selbst sehr seltene Elemente kamen bisweilen in die Lage, selbständige Mineralien zu bilden. In bezug auf Flüchtigkeit der Chloride und Neigung des Elements zur Sulfidbildung steht das Rhenium dem Germanium, Arsen und Molybdän nahe, und zwar am nächsten dem Molybdän, dem es auch in der Hydrolysierbarkeit der Chloride durch Wasserdampf mehr ähnelt, als den beiden anderen genannten Elementen. Da weiterhin Re^{IV} nahezu den gleichen Ionendurchmesser hat wie Mo^{IV}, konnte man erwarten, dass in pneumatolytischen Molybdänglanzen eine Anreicherung des Rheniums stattgefunden hat.

In der Tat zeichnen sich alle Molybdänglanze durch einen erheblichen Rheniumgehalt aus. Von 60 untersuchten Vorkommen (171 bis 175) waren alle merklich rheniumhaltig. Die Konzentration schwankte zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und $2 \cdot 10^{-5}$, so dass die Molybdänglanze zu den rheniumreichsten Mineralien gehören. Da sie bis vor kurzem

[1]) Vgl. die eingehenden Studien von P. Niggli, z. B. Lehrbuch der Mineralogie. 1920.

das einzige Mineral waren, aus dem wir grössere Mengen Rhenium isolieren konnten, haben wir ihre Bildung und den Grund ihres verhältnismässig hohen Rheniumgehalts durch einige Versuche studiert.

Wir stellten künstliche Molybdänglanze mit hohem Rheniumgehalt (0·5 bis 10 %) her, indem wir Gemische von gefälltem Molybdäntrisulfid und Rheniumheptasulfid in einer Stickstoffatmosphäre auf 700° erhitzten, und fanden, dass das Rhenium als Re^{IV} in das Gitter des Molybdänglanzes eingebaut ist. Gemische von Molybdändisulfid MoS_2 und Rheniumdisufild ReS_2 wurden bei 300° mit Chlorgas behandelt und die entstehenden flüchtigen Molybdän- und Rheniumchloride wieder mit Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht. Da die höheren Rheniumchloride flüchtiger sind als die Molybdänchloride, konnte man eine Fraktionierung des Rheniumgehalts im Sinne einer Anreicherung dieses Metalls in den leichtflüchtigen Chloriden erwarten, die sich in der Tat nachweisen liess. Eine solche Fraktionierung des Verhältnisses *Mo* : *Re* war auch beim natürlich vorkommenden Molybdänglanz der pneumatolytischen Gänge zu erwarten, da man eine ähnliche Entstehungsweise desselben annehmen kann. Bei der systematischen Untersuchung eines 800 m langen pneumatolytischen Ganges von Molybdänglanz bei Dalen in Telemarken (Norwegen) konnten wir eine allmähliche Änderung des Verhältnisses *Mo* : *Re* von einem Ende des Ganges zum anderen hin nachweisen, und zwar von $10^6 : 1$ bis auf $10^5 : 1$.

Weiterhin liessen wir auf gepulverten künstlichen Olivin, der etwa je 0·1 % an Molybdän und Rhenium in Form von K_2MoO_4 und $KReO_4$ enthielt, bei 300° Chlorgas einwirken. Molybdän und Rhenium liessen sich auch hier leicht als Chloride abdestillieren und durch Schwefelwasserstoff und nachfolgendes Erhitzen auf 700° in einen Molybdän-Rheniumglanz verwandeln.

Diese Versuche machen die Bildung von rheniumhaltigem Molybdänglanz verständlich. Es war nun weiter die Frage zu klären, weshalb der Rheniumgehalt der einzelnen Molybdänglanze so verschieden gross ist. Diese Erscheinung denken wir uns folgendermassen bedingt:

Bei der allmählichen Abkühlung des Magmas und der Bildung von Mineralien hatte Molybdän weit mehr als Rhenium die Neigung, in die Kristallite zu gehen, so dass das Verhältnis *Re* : *Mo* im restlichen Magma sich immer mehr zugunsten des Rheniums verschob. Je später also die Einwirkung von Halogenen auf das Magma stattfand, um so

rheniumreicher mussten die entstehenden pneumatolytischen Molybdänglanze sein.

Zu erwähnen ist, dass wir im Molybdänglanz das einzige bekannte Mineral vor uns haben, bei dem man von einer Tarnung des Rheniums durch das Molybdän im Sinne von V. M. GOLDSCHMIDT[1]) sprechen kann.

Die übrigen sulfidischen Mineralien der pneumatolytischen Zone — Wismutglanz (190), Kupferglanz (163), Bleiglanz (152) und Zinkblende (191) — haben Rheniumgehalte unter 10^{-7}, zeigen also keine merkliche Anreicherung gegenüber den primären Sulfiden. Die pneumatolytischen Arsenverbindungen sind ausgesprochen rheniumarm.

Während bei hohen Temperaturen der Transport des Rheniums wahrscheinlich in der Hauptsache durch Halogene erfolgte, bildete sich bei Temperaturen unter 350° bei Gegenwart von flüssigem Wasser das Anion ReO_4^-. Damit erhielt das Rhenium geochemisch die Eigenschaften, die wir aus der analytischen Chemie dieses Elements kennen. Perrheniumsäure ist in sehr verdünnter neutraler oder alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff kaum noch fällbar, bei Gegenwart anderer Schwermetalle in der Lösung wird Rhenium mit diesen zusammen leichter als Sulfid gefällt. Hiermit stimmt auch die Verteilung des Rheniums in den hydrothermalen Sulfiden gut überein.

Man kann die Mineralien dieser Klasse nach ihrem Rheniumgehalt in drei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören Kupferkies (164), Kupferglanz (163) und Silberglanz (183), deren Rheniumgehalt etwa 10^{-7} beträgt. Es hat also hier eine Anreicherung des Rheniums um den Faktor 5 bis 10 gegenüber den primären Sulfiden stattgefunden. In die zweite Gruppe gehören Grauspiessglanz (160), Bleiglanz, hydrothermaler Magnetkies (167), Markasit (170) und Pyrit (178), deren Rheniumgehalt bei 1 bis $2 \cdot 10^{-8}$ liegt. Sie besitzen also etwa ebensoviel Rhenium wie die primären Sulfide. Nicht nachweisbar oder äusserst gering ist die Rheniumkonzentration in der dritten Gruppe, zu der zunächst Sulfosalze, wie Argyrodit (148), Franckeit (158), Zinnkies (192) und Sulvanit (184) gehören, weiterhin Fahlerzen (156, 157) und die Arsenmineralien Kobaltglanz (162), Arsenkies (149), Arsenkupfer (199), Arsensilber (197), Realgar (177) und Auripigment (151). Auch die Quecksilbersulfide der hydrothermalen Zone, z. B. Zinnober (193), enthalten kein Rhenium.

[1]) Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Vortrag in der Norwegischen Akademie der Wissenschaften am 22. Januar 1926.

Man kann beobachten, dass der Rheniumgehalt der Sulfide um so geringer wird, je öfter und je länger das Wasser bei ihrer Bildung mitgewirkt hat. So geht in der sedimentären Abfolge der Sulfide nicht nur eine Nivellierung des Rheniumgehalts der einzelnen Mineralien vor sich, sondern insgesamt sogar eine Verringerung des Mittelwerts gegenüber dem Rheniumgehalt der primären, der pneumatolytischen und der hydrothermalen Sulfide. Der statistische Gehalt der jüngeren Sulfide konvergiert, wovon wir uns durch Analysen von Gemischen überzeugten, gegen den mittleren Gehalt der Erdrinde von $1 \cdot 10^{-9}$. Nur in wenigen jüngeren Sulfiden, wie z. B. Buntkupfererz (153) und Kupferschiefer (165), liess sich eine kleine Menge Rhenium nachweisen. Alle jüngeren Magnetkiese, Pyrite (180), Zinkblenden und Bleiglanze, sowie Hauerit (161) und Manganblende (169) haben keinen nachweisbaren Rheniumgehalt.

Da das Rhenium unter den sulfidbildenden Metallen das Molybdän bevorzugt, geben wir in Tabelle 4 das Verhältnis *Mo* : *Re* in sulfidischen Mineralien verschiedener Art wieder.

Spalte 1 enthält die Klasse, der das Sulfid angehört, Spalte 2 den Namen und die Formel des Sulfids, Spalte 3 das Verhältnis *Mo* : *Re*. Man erkennt, dass bei den primären, den pneumatolytischen und einem Teil der hydrothermalen Sulfide, solange der Molybdängehalt klein ist, das Verhältnis etwa $10^3 : 1$ ist. Bei den jüngeren Sulfiden dagegen ist ein deutlicher Anstieg des Verhältnisses bemerkbar, ein Zeichen dafür, dass das Rhenium mehr und mehr durch die Löslichkeit der Perrhenate den Sulfiden verloren geht.

Tabelle 4.

Klasse	Mineral	*Mo* : *Re*
Primär	Nickelpyrit	$2 \cdot 10^3 : 1$
„	Magnetkies	$10^3 : 1$
Pneumatolytisch	Molybdänglanz	$10^5 : 1$
„	Wismutglanz	$1{\cdot}5 \cdot 10^3 : 1$
„	Bleiglanz	$2 \cdot 10^3 : 1$
Hydrothermal	Kupferglanz	$10^3 : 1$
„	Grauspiessglanz	$4 \cdot 10^3 : 1$
Sedimentär	Wurtzit	$10^4 : 1$
„	Kupferkies	$2 \cdot 10^4 : 1$
„	Patronit	$5 \cdot 10^4 : 1$

Interessant ist, dass einige Selenide, wie Selenblei (181), Selensilber und Selenkupfer (182), die der hydrothermalen Zone angehören,

einen nicht unerheblichen Gehalt an Rhenium aufweisen, der weit höher ist als derjenige der entsprechenden Sulfide und manchmal an den der Molybdänglanze heranreicht. Es ist bemerkenswert, dass diese Anreicherung des Rheniums öfters mit einer verhältnismässig hohen Konzentration an Osmium, Palladium und Platin parallel geht.

Die wenigen bisher untersuchten Tellurmineralien (185, 186) wiesen keine besondere Anreicherung des Rheniums auf.

Vorkommen des Rheniums in oxydischen Mineralien.

Über den Zustand des Rheniums im flüssigen Magma lässt sich sagen, dass es bei 2000° grösstenteils nicht mehr elementar vorlag; denn die metallischen Erstausscheidungen des Magmas, die Platinerze (207 bis 209) und Osmiridiummineralien (205, 206) enthalten zwar häufig Rhenium, aber doch erheblich weniger, als den Verhältnissen *Re* : *Pt* und *Re* : *Os* in der Erdrinde entspricht. Der Atomabstand des Rheniums[1]) liegt so nahe bei dem des Osmiums und Iridiums, dass Rhenium sicher in die Gitter der Platinmineralien eingetreten wäre, wenn es bei der Ausscheidungstemperatur dieser Erze in merklicher Konzentration elementar vorgelegen hätte. Da die Zusammensetzung und damit auch der Rheniumgehalt der Platinerze stark schwankt, kann man annehmen, dass sich noch rheniumreichere Platinerze als bisher auffinden lassen werden. Eine Systematik war an dem geringen vorliegenden Material nicht möglich.

Durch die Abscheidung der primären Sulfide bei etwa 1500° wurde dem Magma die Hauptmenge des in ihm enthaltenen Rheniums entzogen. Bei dieser Temperatur sind in grosser Verdünnung nur noch die Verbindungen ReO_2 und ReS_2 haltbar (vgl. S. 211). Da nach der Sulfidausscheidung aber noch eine Menge von dem häufigsten Schwermetall, dem Eisen, in Form von Eisenoxyd im Magma verblieb, kann man annehmen, dass das Rhenium je nach dem magmatischen Lösungsmittel teils als ReS_2, teils als ReO_2 im Magma gelöst war. An die Entstehung von Rhenat ist bei sauren Gesteinen nicht zu denken, aber auch die basischen und ultrabasischen Gesteine enthalten noch viel zu wenig Alkali, um bei hoher Temperatur und geringer Rheniumkonzentration eine Bildung von Rhenaten zu gestatten (vgl. S. 211).

Bei der Abkühlung der Oberfläche des Erdballs unter 1800° entstanden zuerst an der Oberfläche des Magmas Ausscheidungen oxydischer Mineralien, die wegen ihres grösseren spez. Gewichts in die Tiefe

[1]) V. M. Goldschmidt, Z. physikal. Ch., loc. cit.

sanken und unter den dort herrschenden hohen Drucken Umwandlungen erfuhren. Die Untersuchung von derartigen Mineralien der Erstkristallisation der Eklogitfacis, wie Bronzit (15), Diopsid (17), Granat (27) und Kimberlit (39) ergab keinen nachweisbaren Rheniumgehalt; er liegt sicher unter 10^{-10}. Auch die meisten in der Nähe der Erdoberfläche verbliebenen Erstkristallisate wie Olivin (57 bis 59), Forsterit (22), Ilmenit (117) und Magnetit (138) sind äusserst rheniumarm. Nur Chromeisenstein (133, 134) weist häufig den für Erstkristallisate hohen Gehalt von $2 \cdot 10^{-8}$ Rhenium auf. Da aber dieses Mineral ziemlich selten ist, übt sein Rheniumgehalt keinen merklichen Einfluss auf den der ganzen Zone aus. In den Erstkristallisaten finden sich Elemente angereichert, deren dritte Valenzstufe eine merkliche Stabilität hat, vor allem Titan, Vanadin, Chrom und, wie wir nachweisen konnten, auch Germanium, Indium, Ruthenium und Osmium. Da beim Rhenium diese Valenzstufe sicher sehr wenig beständig ist, ist es verständlich, dass aus der enorm verdünnten magmatischen Lösung im allgemeinen kein Rhenium in die Erstkristallisate ging. Rheniumarm sind auch die primären Produkte älterer und jüngerer vulkanischer Tätigkeit, Basalt (8, 9) und Lava (40), sowie ihre Differentiationsprodukte, z. B. Leucit (46).

Die an Masse überwiegenden Mineralien der Erdoberfläche sind die der Hauptkristallisationen. Sie haben einen Rheniumgehalt von etwa 10^{-9}, z. B. Biotite (13), Pyroxene (67), Amphibolite (5), Hornblenden (34, 35) und Apatite (105, 106). Bei den meisten von ihnen liess sich in einzelnen kleineren Proben überhaupt kein Rhenium nachweisen. Als wir eine Mittelwertsanalyse von zahlreichen Vorkommen im Gesamtgewicht von mehreren Kilogramm ausführten, liess sich der genannte Gehalt von $1 \cdot 10^{-9}$ Rhenium finden.

Erst bei den Restkristallisaten treffen wir Mineralien, die von einer Anreicherung des Rheniums zeugen. Zwar ist die Rheniumkonzentration in den Hauptmineralien der Restkristallisation, den Alkalifeldspaten (1, 61 bis 63), Glimmern (52, 53) und Quarzen (68 bis 70), kleiner als 10^{-8}, doch finden sich in dieser Region zahlreiche Mineralien, die erheblich mehr Rhenium enthalten. Es sind dies fast ausschliesslich solche, die wir als magmatische Ausscheidungen der Restkristallisation ansprechen. Hierher gehören einige Silicate der dreiwertigen Erden, vor allem die Gadolinite (23 bis 26). Da diese die ersten Mineralien waren, aus denen wir eine kleine Rheniummenge darstellten, haben wir bei ihnen besonders eingehend nach einer Be-

ziehung zwischen der Rheniumkonzentration und ihrer Zusammensetzung gesucht[1]). Wir fanden, dass der Rheniumgehalt der Gadolinite mit der Zunahme an schwach basischen Erden steigt, wie aus Tabelle 5 hervorgeht.

Man erkennt aus der Tabelle deutlich das Anwachsen der Rheniumkonzentration mit der Zunahme von Erbium und Ytterbium. Sie erreicht ihr Maximum in einem Gadolinit von Iveland (26) mit $1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ Rhenium. Da die ytterbiumreichen Gadolinite die extremen Endfraktionen der magmatischen Ausscheidungen sind, demonstriert diese Beziehung besonders gut, dass ein so seltenes Metall wie das Rhenium durch alle möglichen mineralbildenden Reaktionen des Erdkörpers hindurchlief, um sich erst in den letzten Ausscheidungen „anzuhäufen".

Der scandiumreiche Thortveitit (79), ein typischer Vertreter der letzten Kristallisationen, enthält ebenfalls merklich Rhenium. In einigen anderen Silicaten der dreiwertigen Erden, in den Orthiten (60), im Hellandit (32) und im Thalenit (78) liess sich kein Rhenium nachweisen. Auch von den Zirkonmineralien enthalten die Endprodukte der Kristalli-

[1]) Vgl. I. und W. Noddack, Das Rhenium. Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 333. 1927. Julius Springer, Berlin.

Tabelle 5. Erdenbestandteile und Rheniumgehalt einiger norwegischer Gadolinite.

Fundort	Gesamtgehalt an Erden %	*Y* %	*Sc* %	*La* %	*Ce* %	*Pr* %	*Nd* %	*Sm* %	*Eu* %	*Gd* %	*Tb* %	*Dy* %	*Ho* %	*Er* %	*Tu* %	*Yb* %	*Cp* %	Rheniumkonzentration
Fyrrisdal	20	7	—	1	4	0·4	2	2	–	1·5	0·5	1	0·1	0·1	—	0·1	—	nicht bestimmbar, $< 10^{-8}$
Dale bei Arendal	12	6	—	1	3	0·1	0·5	0·5	—	0·4	—	0·4	—	0·1	—	—	—	„ „
Kragerö	22	12	—	0·2	1	0·1	1·5	1	—	2	0·5	2	0·3	1	0·1	0·3	—	„ „
Tvedestrand	25	14	—	—	0·5	—	0·7	1	0·1	2·5	0·6	3	0·4	1·5	0·2	0·6	0·1	„ „
Kaabuland in Iveland	21	10	—	—	0·4	—	0·3	0·4	—	2	0·7	3	0·5	2	0·2	1	0·3	$0{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$
Arendal	25	12	0·1	—	0·8	0·1	0·5	0·3	—	2	0·5	3	0·5	3	0·4	1·8	0·7	$0{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$
Ivedal in Iveland	24	10	0·2	0·1	1	0·1	0·5	1	—	2	0·5	2·5	0·4	2·5	0·3	2·5	1	$1 \cdot 10^{-7}$
Frigstad in Iveland	24	9	2	—	0·5	—	0·3	0·5	—	2	0·3	2	0·3	2·5	0·3	3	1·2	$6 \cdot 10^{-7}$
Iveland	27	6	4	0·2	1·5	0·1	0·8	0·5	—	2	0·4	2·5	0·5	2·8	0·5	3·5	1·5	$11 \cdot 10^{-7}$

sation, die Alvite (2, 3), erheblich mehr Rhenium als die Zirkone (85 bis 87) und Malakone (47). Eine Anreicherung des Rheniums hat ferner in den Niobiten (109 bis 111) und Tantaliten (126, 127) stattgefunden. Geringer ist dagegen der Gehalt in den Mischungen von Titanat- und Niobat-Tantalat, wie wir sie im Fergusonit (114), Risörit (122), Euxenit (113), Blomstrandin (107) und Samarskit (123) vor uns haben.

Da nach der ausgeführten Mittelwertsanalyse (vgl. S. 230) der Rheniumgehalt der Erdrinde $1 \cdot 10^{-9}$ ist, beträgt die Anreicherung in manchen magmatischen Ausscheidungen, z. B. Gadolinit und Alvit, 10^2 bis 10^3. Es war daher zu erwarten, dass auch die letzten silicatischen Restlaugen des Magmas rheniumreicher sein würden als das gesamte uns zugängliche Magma. Diese Erwartung wurde durch eine Mittelwertsanalyse bestätigt. In einem Gemisch von 20 norwegischen Pegmatiten, die ja die Restlaugen der vorhin genannten Erdenmineralien sind, fanden wir Rhenium $= 1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$.

Zusammen mit Rhenium findet man in allen magmatischen Produkten der Restkristallisation in kleiner Menge die Elemente Kupfer, Germanium, Arsen, Vanadin, Zinn, Blei, Molybdän, Wolfram und Uran angereichert. Da sich in den sulfidischen Mineralien ein gewisser Parallelismus zwischen Molybdän und Rhenium zeigt, untersuchten wir, ob sich dieser auch bei den oxydischen Mineralien wiederfinden liesse. Wie die Tabelle 1 zeigt, lässt sich hier jedoch kein Zusammenhang zwischen dem Molybdän- und dem Rheniumgehalt erkennen. Auch von den anderen „kleinen Beimengungen" der Tabelle 1 geht kein Element dem Rhenium parallel. Die rheniumreichsten Restkristallisate haben nur im allgemeinen einen grösseren Gesamtgehalt an sulfidbildenden Schwermetallen als die rheniumärmeren. Dennoch ist es von einem gewissen Interesse, das Verhältnis *Mo* : *Re* verschiedener oxydischer magmatischer Ausscheidungen zu vergleichen, da das Magma das Ausgangsmaterial für die Bildung des rheniumreichsten Minerals, des Molybdänglanzes, ist. In Tabelle 6 geben wir dieses Verhältnis für einige Kristallisate verschiedenen geochemischen Alters wieder.

Spalte 1 enthält die Art des Kristallisats, Spalte 2 das Mineral, Spalte 3 das Verhältnis *Mo* : *Re*. Man sieht, dass dieses Verhältnis bei den Erst- und den Hauptkristallisaten etwa den Wert $10^3 : 1$ hat, d. h. im Mittel denselben Wert wie bei den primären Sulfiden (vgl. Tabelle 4). Je mehr man aber zu den extremen Restkristallisaten übergeht, um so mehr verschiebt sich dieses Verhältnis zugunsten des Rheniums, also umgekehrt wie bei den Sulfiden (Erklärung siehe S. 234).

Tabelle 6.

Kristallisat	Mineral	*Mo* : *Re*
Erstkristallisat	Olivin	$\sim 10^3 : 1$
„	Chromeisenstein	$\sim 10^3 : 1$
Hauptkristallisat	Hornblende	$5 \cdot 10^3 : 1$
Restkristallisat (magmatisch)	Orthoklas	$2{\cdot}5 \cdot 10^2 : 1$
„ „	Columbit	$5 \cdot 10^2 : 1$
„ „	Gadolinit	$10^2 : 1$
„ „	Alvit	$50 : 1$

Da sich auch Metalloide wie Schwefel, Selen und Tellur in der Restschmelze angesammelt haben, besteht die Möglichkeit, dass sich die genannten Schwermetalle und mit ihnen das Rhenium zuletzt als feinverteilte Sulfide, Selenide oder Telluride innerhalb der oxydischen Mineralien ausgeschieden haben. Wir untersuchten daher einige Mineralien der norwegischen Pegmatitgänge auf ihren Gehalt an Sulfidschwefel. Es ergab sich, dass Gadolinite und Thortveitite oft genügend Sulfidschwefel besitzen, um die Elemente Molybdän, Arsen, Kupfer und Rhenium als Sulfide zu enthalten. Dagegen ist die Menge des Sulfidschwefels in Alviten, Columbiten und Tantaliten so gering, dass das Rhenium hier sicher in oxydischer Form vorliegt. Da die letzten Ausscheidungen des Restmagmas zum Teil bei Temperaturen weit unter 1000° erfolgten, sind wir noch nicht sicher, ob Rhenium als ReO_2 in die Gitter der Niobate und Tantalate eintrat oder ob bei der Mineralbildung ein Mitreissen des Rheniums aus magmatischen Lösungen stattfand, die das Element als Rhenat enthielten.

Zu den selteneren Elementen, die sich in den oxydischen Restkristallisaten häufig bis zur Bildung selbständiger Mineralien angereichert haben, gehören auch Lithium, Beryllium, Fluor, Vanadin, Mangan, Molybdän, Zinn, Wolfram und Uran. Von den Mineralien dieser Elemente sind viele typisch rheniumarm oder der Gehalt erhebt sich nicht über den des Restmagmas (10^{-8} *Re*). Hierher gehören die Lithiummineralien Lepidolith (45), Zinnwaldit (84) und Amblygonit (4), die Berylliummineralien Beryll (11, 12), Euklas (21) und Aquamarin (7), dann die Fluorverbindungen Flussspat (99), Kryolith (102) und Fluocerit (104). Sehr rheniumarm sind auch Rutil (142, 143), Vanadinit (128) und Descloisit (112), ferner die Bleimineralien Rotbleierz (118), Gelbbleierz (130), Mimetesit (119) und Pyromorphit (121). Für Zinnstein (147), Wolframit (129), Hübnerit (116) und Scheelit (124) liegt der Rheniumgehalt bei 10^{-8}, ähnlich auch für die Uranmineralien

Pechblende (146), Cleveït (135) und Uranglimmer (145). Nahezu rheniumfrei sind alle Manganmineralien, wie z. B. Rhodonit (71), Psilomelan (140) und Hausmannit (137).

Bei der Bildung fast aller dieser Mineralien, die teils der pneumatolytischen, teils der hydrothermalen Klasse angehören, hat das Wasser als Gas oder Flüssigkeit mitgewirkt. In den mineralbildenden Metallsalzlösungen muss Rhenium als Ion ReO_4^- vorgelegen haben. Da es in dieser Form bei geochemischen Prozessen nur durch Schwefelwasserstoff quantitativ gefällt werden kann, wird es bei der Abscheidung der meisten pneumatolytischen und hydrothermalen Mineralien in Lösung geblieben sein.

Aus dem eben genannten Grunde sind auch die Umwandlungsprodukte älterer Silicate, z. B. Serpentin (75, 76), und die wasserhaltigen Silicate Zeolith (83), Harmotom (31), Heulandit (33), Natrolith (54) und Brewsterit (14) rheniumfrei. Auch die Gletschertone (80 bis 82) und Lehme (41 bis 44), die Kaoline (37, 38), die Bauxite (10) und die durch mechanische Wirkung des Wassers entstandenen Sande der Flüsse und Meere (72 bis 74) haben keinen Rheniumgehalt, der denjenigen der Erdrinde übersteigt. Dasselbe gilt für die Carbonate (88 bis 97) und Sulfate (108, 115, 125) von Magnesium, Calcium, Barium, Blei, Mangan, Eisen, Kupfer und Zink, die durch Einwirkung von CO_3^{--} oder SO_4^{--} auf wässerige Lösungen der Metalle gebildet wurden. In den durch Verdunstung von Meerwasser entstandenen Salzen Chilesalpeter (98), Kainit (100) und Karnallit (101) liess sich kein Rhenium nachweisen.

Ausser in den sulfidischen und den oxydischen Mineralien finden sich die edleren Metalle manchmal in gediegener Form. Diese Vorkommen sind, mit Ausnahme der schon besprochenen Platinerze, nicht durch magmatische Ausscheidung, sondern durch sehr weitgehende Umsetzungen bei Gegenwart von Wasser entstanden. In allen bisher untersuchten gediegenen Metallen, wie Gold (200), Silber (210), Kupfer (201), Arsen (194), Wismut (212) und Blei (198) konnten wir kein Rhenium nachweisen.

Übersicht.

Wir wollen nun das geochemische Verhalten des Rheniums kurz zusammenfassen.

Rhenium ist ein ausserordentlich seltenes Element. Seinen Massenanteil am Aufbau des Weltalls schätzen wir zu $3{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$. In seiner

Affinität zu Sauerstoff und Schwefel steht es zwischen Molybdän und Osmium, und zwar näher dem Molybdän. Da aber die Verteilungsbahnen dieser beiden Elemente grundverschieden sind und ihre Häufigkeit an der Erdoberfläche nur zum Teil durch selbständige Molybdän- und Osmiummineralien gedeckt wird, kann sich das Rhenium in die breite Lücke zwischen den Verteilungsbahnen dieser Elemente einordnen. Es geht, wegen seiner beträchtlichen Affinität zu Sauerstoff und Schwefel, nur in geringer Menge in die metallischen Erstausscheidungen, wie z. B. Osmiridium.

Über das Vorkommen des Rheniums in sulfidischen Mineralien lässt sich folgendes sagen:

Das Element findet sich in den primären Sulfiden in einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{-8}$. Dies steht mit seiner Weltallshäufigkeit, mit seinen Eigenschaften und mit unseren Vorstellungen über die Bildung der Silicathülle der Erde in guter Übereinstimmung. Bei der Differentiation der Sulfide besitzt das Rhenium keinen ausgesprochenen Schirmherrn, dem es Gefolgschaft leistet. Als Beispiel sei der stets rheniumhaltige Molybdänglanz angeführt. Aus Tabelle 3 folgt, dass das Verhältnis $Mo : Re$ in primären Sulfiden gleich $10^3 : 1$ ist. Im rheniumreichsten Molybdänglanz ist das Verhältnis $3 \cdot 10^4 : 1$, es hat also hier eine erhebliche Verschlechterung in bezug auf den Rheniumgehalt stattgefunden. Auch sonst liess sich kein sulfidisches Mineral finden, in dem das Verhältnis Hauptelement : *Re* auch nur annähernd so klein ist, wie es dem in Spalte 3 (Tabelle 3) errechneten mittleren Verhältnis irgendeines anderen Metalls zum Rhenium entspricht. Rhenium hat also die ausgesprochene Neigung, innerhalb der sulfidischen Mineralien zu dispergieren. Relativ am liebsten folgt es noch dem Molybdän, in dessen pneumatolytischen Sulfiden es manchmal das Maximum seiner mineralischen Konzentration mit $2 \cdot 10^{-5}$ erreicht. Dieser Anreicherung verdanken wir es, dass wir aus 660 kg Molybdänglanz wenigstens 1 g Rhenium herstellen konnten. Die in Tabelle 1 verzeichneten Analysen von Sulfiden zeigen, dass auch innerhalb der „kleinen Beimengungen" ein gewisser Parallelismus zwischen Molybdän- und Rheniumgehalt besteht.

Überblickt man die Analysen der oxydischen Mineralien, so ergibt sich für das Vorkommen des Rheniums in diesen folgendes Bild:

Die ursprüngliche Rheniumkonzentration in der irdischen Silicatschale erfuhr bei der Ausscheidung der primären

Sulfide eine spontane Verkleinerung. Das in den Silicaten noch vorhandene Rhenium reicherte sich zum Teil in dem Restmagma an bis zu einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-8}$, während ein Teil in den Erst- und Hauptkristallisaten dispergiert blieb. Innerhalb der Restschmelze finden wir noch weitere Anreicherungen bis auf 10^{-6} in den letzten magmatischen Ausscheidungen, den Columbiten, Tantaliten und besonders den ytterbiumreichen Gadoliniten und Alviten. Der Rheniumgehalt der pneumatolytischen und hydrothermalen Mineralien ist erheblich kleiner. Je mehr und je länger das Wasser bei der Mineralbildung beteiligt war, um so mehr fiel die Rheniumkonzentration in den Gesteinen und Mineralien, da die Entstehung von leichtlöslichen Perrhenaten der Bildung von Konzentrationsstellen entgegenwirkte. Man kann sogar annehmen, dass bei der Entstehung der jüngeren Mineralien ein Teil des Rheniums in das grosse Reservoir des Meeres abgewandert ist.

Zum Schluss möchten wir aller derer gedenken, die uns mit Rat und Tat bei der Beschaffung von Mineralien zur Seite standen. Vor allem danken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren finanzielle Unterstützung die Grundlage für alle mineralogischen und viele chemische Untersuchungen über das Rhenium war. Zu Dank verpflichtet sind wir auch der Firma Siemens & Halske, die auf Veranlassung von Herrn K. W. Hausser die Kosten für die Mineralbeschaffung und die Herstellung des ersten Gramms Rhenium übernahm. Der Akademie der Wissenschaften der USSR. in Leningrad, insbesondere den Herren Fersmann und Krischanowsky, danken wir für die Schenkung russischer, sibirischer und mongolischer Mineralien. In Norwegen waren es an den Hochschulen die Herren V. M. Goldschmidt und J. Schetelig in Oslo, Th. Voigt in Trondhjem, die uns ihre Hilfe zuteil werden liessen, von der Industrie die Herren Pedersen (Kragerö), Gerdsen (Christiansand), Thorkildsen (Evje), Blekkum (Knaben) und Nilson (Hundholmen), Støren (Kongsberg), in Schweden Herr Weslin (Långban). Ihnen und unseren vielen anderen skandinavischen Freunden, die uns Hilfe und Gastfreundschaft gewährten, sagen wir unseren herzlichen Dank. Den Herren W. und U. Feit danken wir für die Überlassung eines grossen Meteoriten.

Überführungen und Überführungspotentiale in metallischen Lösungen.

Von

Karl Schwarz.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 2. 31.)

Aus der Existenz von Elektrolyseerscheinungen in metallischen Lösungen folgt notwendigerweise das Auftreten von Polarisationsspannungen. Die Anwendung der Thermodynamik ergibt ähnlich wie bei der Elektrochemie wässeriger Lösungen Beziehungen zwischen EMK, Konzentration, Überführungszahlen und molekularer Leitfähigkeit. Eine Überprüfung der abgeleiteten Beziehungen wird an *Cd*-Amalgamen durch Messung von Überführungspotentialen und Überführungszahlen durchgeführt.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahlen und der EMK wird durch die Theorie innerhalb der Versuchsfehler dargestellt. Die aus der EMK berechnete Überführungszahl wird in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert gefunden.

Theoretische Überlegungen über die Möglichkeit von Massentransport durch den elektrischen Strom in metallischen Lösungen wurden schon vor längerer Zeit[1]) angestellt. Als erste haben dann Lewis, Adams und Lamann[2]) das tatsächliche Vorhandensein eines solchen Effekts, und zwar an verdünnten flüssigen Amalgamen des Natriums und Kaliums mit Sicherheit nachgewiesen und auch schon die Stromausbeute bestimmt. Später hat dann R. Kremann[3]) durch Elektrolyse zahlreicher geschmolzener Legierungen die Allgemeinheit dieser Erscheinung gezeigt. Kürzlich wurde dieser Effekt auch an einer festen Legierung, und zwar am Palladiumwasserstoff nachgewiesen[4]). Im folgenden sollen nun die Zusammenhänge zwischen Überführungszahlen und Überführungspotentialen in metallischen Lösungen aufgezeigt werden.

---

[1]) F. Skaupy, Z. physikal. Ch. **58**, 560. 1907. Verh. Dtsch. physikal. Ges. **1914**, 156. **1916**, 252, 302. Physikal. Z. **21**, 597. 1920. Z. Physik **1920**, 178. [2]) Lewis, Adams und Lamann, J. Am. chem. Soc. **37**, 2656. 1915. [3]) R. Kremann, siehe insbesondere die zusammenstellende Mitteilung Monatsh. Ch. **47**, 295. 1926 und Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. **1930**, 1, wo zusammenfassende Literaturangaben zu finden sind. [4]) A. Coehn und W. Specht, Z. Physik **62**, 1. 1930.

Theoretischer Teil.

Diese Ableitung beschränkt sich auf ideale Lösungen. Um aus einer Lösung mit der Konzentration c ein Mol in eine solche mit der Konzentration $c+dc$ zu bringen, muss man die Arbeit

$$dA = RT \cdot \frac{dc}{c} \tag{1}$$

aufwenden.

Im Falle einer solchen Konzentrationsverschiebung durch den elektrischen Strom stammt die Arbeit von der elektrischen Energie. Es muss also eine der angelegten Spannung entgegengesetzte EMK auftreten, für die die Beziehung gilt:

$$dA = NF \cdot dE, \tag{2}$$

wobei N die Anzahl F angibt, die gerade ein Mol überführen. Daraus folgt:

$$dE = \frac{RT}{NF} \frac{dc}{c}. \tag{3}$$

Unter der weiteren Annahme, dass die von einer bestimmten Elektrizitätsmenge überführte Menge des gelösten Metalls, dessen Beteiligung am Elektrizitätstransport, die durch $\frac{\nu_1 \lambda_1}{\nu_1 \lambda_1 + \nu_2 \lambda_2}$ gegeben ist, proportional sei, ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{1}{N} = n \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}. \tag{4}$$

Hierbei bedeutet λ die molare (atomare) Leitfähigkeit der beiden Metalle in der Lösung, ν gibt die Molzahlen der beiden Metalle an. Die konzentrationsunabhängige Zahl n soll im folgenden als Überführungskonstante bezeichnet werden; statt $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ soll der Einfachheit halber a gesetzt werden.

Durch Substitution von N aus (4) in (3) und Einführung der Molenbrüche für c ergibt sich:

$$dE = \frac{nRT}{F} \frac{\frac{\nu_1}{\nu_1 + a\nu_2}}{\frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}} dc, \tag{5}$$

durch Umformen:

$$dE = \frac{nRT}{F(1-a)} \cdot \frac{dc}{c + \frac{a}{1-a}}, \tag{6}$$

integriert:

$$E_1^2 = \frac{nRT}{F(1-a)} \cdot \left[\ln\left(1 + c_2 \frac{1-a}{a}\right) - \ln\left(1 + c_1 \frac{1-a}{a}\right) \right]. \qquad (7)$$

Für kleine c findet man durch Reihenentwicklung und Abbrechen nach dem ersten Glied aus (7):

$$E_1^2 = \frac{nRT}{aF}(c_2 - c_1). \qquad (8)$$

Bei kleinen Konzentrationen ist also die EMK direkt der Konzentrationsdifferenz proportional.

Experimenteller Teil.

Messung der Überführungspotentiale an verdünnten Cadmiumamalgamen.

Die Zusammensetzung der gemessenen Ketten war:

Pt | *Hg* | Mischamalgam | *Cd*-Amalgam | *Pt*,

in zwei Fällen:

Pt | verd. *Cd*-Amalgam | Mischamalgam | konz. Amalgam | *Pt*.

Letztere Art der Ketten stiess jedoch wegen der Fähigkeit des Amalgams, die Glaswände zu benetzen, auf gewisse technische Schwierigkeiten, so dass von der Messung einer grösseren Anzahl solcher Ketten abgesehen wurde, nachdem sich einmal gezeigt hatte, dass beide Arten der Ketten ohne wesentlichen Unterschied der abgeleiteten Beziehung genügen.

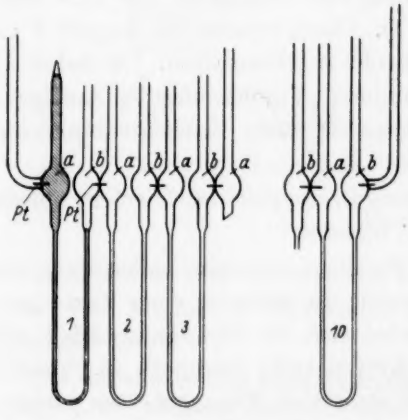


Fig. 1.

Da die zu messenden Spannungen, wie Vorversuche ergaben, in der Grössenordnung von 10^{-6}

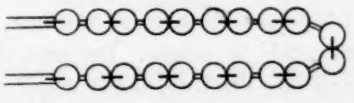


Fig. 1a.

Volt liegen, das zur Verfügung stehende Spiegelgalvanometer aber nur eine Empfindlichkeit von höchstens 2 bis $3 \cdot 10^{-8}$ Volt aufwies, wurde nicht eine einzige derartige Konzentrationskette, sondern eine Batterie von zehn hintereinandergeschalteten solchen Ketten gemessen. Die Form der aus Glas bestehenden Messgefässe ist in Fig. 1 skizziert.

Die Länge der Kapillaren betrug 20 cm, ihr Innendurchmesser 0·5 mm. Die Kugeln fassten je etwa 1 cm^3. Durch die Wände zweier benachbarter Kugeln waren 0·4 mm starke Platindrähte eingeschmolzen. An die erste und letzte Kugel war je ein 20 cm langes Glasrohr angeschmolzen, das bei der Messung den Kupferdraht aufnahm, der zur Messapparatur führte; der Kontakt mit dem Platindraht wurde mit Hilfe einiger Tropfen Quecksilber hergestellt. Zur weitgehenden Ausschaltung von Thermokräften, die durch ein unvermeidliches kleines Temperaturgefälle im Thermostaten hätten auftreten können, wurde die aus Fig. 1a ersichtliche Anordnung der Gefässe gewählt, bei der erstes und letztes Gefäss knapp nebeneinander zu liegen kamen.

Füllung. In die mit *a* bezeichneten Teile der Gefässe wurde jeweils das reine Quecksilber (in zwei Fällen das verdünntere Amalgam) eingefüllt. Dann wurde das Rohr oberhalb der Kugel *a* zu einer Spitze ausgezogen und durch Hineinblasen in *b* das Quecksilber bis in die Spitze getrieben, die hierauf abgeschmolzen wurde. Das Quecksilber, das hierbei bis in die Kugel *b* reichte, wurde jetzt mittels einer feinen Pipette aus dieser bis zum Beginn der Kapillare entfernt; nur ein kleines Tröpfchen, etwa 1 mm^3, wurde oberhalb der Kapillare belassen, da sich sonst beim Einfüllen des Amalgams hier eine Luftblase bildete (siehe Fig. 1, Gefäss 1). Dann wurden die Kugeln *b* mit dem Amalgam gefüllt und das Füllrohr zugeschmolzen. Die bei dieser Art des Füllens unvermeidliche minimale Verdünnung des Amalgams durch das Quecksilber dürfte höchstens einen Konzentrationsfehler von 0·2 bis 0·3 % verursacht haben.

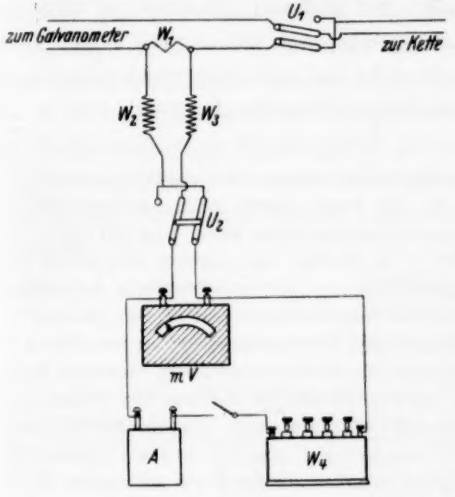
Das Amalgam wurde aus reinstem, doppelt destilliertem Quecksilber und Cadmium „Kahlbaum" bereitet.

Um festzustellen, wie gross die Konzentrationsänderung durch allmähliche Diffusion sein kann, wurde die Messung einer Kette nach 15tägigem Stehen wiederholt, wobei sich ein Spannungsabfall von etwa $2^1/_2$ % zeigte. Da nun die Ketten stets innerhalb 24 Stunden nach der Füllung, meist sogar noch am selben Tage gemessen wurden, dürfte ein durch Diffusion entstandener Fehler höchstens etwa 0·1 bis 0·2 % betragen.

Thermostaten. Um die Temperaturabhängigkeit der Überführungspotentiale zu messen, kamen zwei Thermostaten von 25° und 35° C zur Anwendung. Zuerst wurde die Kette bei 25° und dann bei 35° gemessen. Diese stand dabei in einem mit Petroleum gefüllten, passenden Kupferkasten, der sich im Wasser des Thermostaten befand. Das Petroleum wurde mittels Luft gerührt. Die Tem-

peraturen betrugen 25·01 ± 0·005° und 35·02 ± 0·01°. Zur Unschädlichmachung von vagabundierenden Strömen wurde das kupferne Thermostatengefäss gut geerdet.

Messanordnung. Das Wesentliche der Messanordnung, die auf der Kompensationsmethode beruht, ist aus der Schaltskizze (Fig. 2) ersichtlich. Die beiden endständigen Platindrähte des Messgefässes waren über Quecksilberkontakte mittels Kupferdrähte mit dem Umschalter I verbunden. Zur Vermeidung von Thermokräften waren die Drähte von demselben Stück isolierten Weichkupferdraht genommen und der thermokraftfreie Umschalter war gänzlich aus einem Stück Kupfer gearbeitet (Isolierung Hartgummi).



U_1 = thermokraftfreier Umschalter,
U_2 = Umschalter,
W_1 = 10 Ω,
W_2 = 10000 Ω,
W_3 = 10000 Ω,
mV = Millivoltmeter,
A = Akkumulator,
W_4 = Stöpselwiderstand.

Fig. 2.

Als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer von Edelmann (München) mit Bronzebandaufhängung und Messingklemmen.

Um die erforderliche Spannungsempfindlichkeit zu erreichen, war es leider notwendig, mit möglichst kleinem Widerstand zu arbeiten. Der Grenzwiderstand der aperiodischen Einstellung lag bei etwa 5000 Ω, der innere Widerstand betrug 250 Ω, der äussere bei den Messungen war etwa 25 Ω, so dass die Einstellung der Ruhelage stets „kriechend" erfolgte. In etwa 45 Sekunden wurde jeweils der halbe Weg zur Ruhelage zurückgelegt. Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug bei dieser Schaltung $8{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ Volt pro Skalenteil; dabei konnten die Zehntelteile noch gut abgeschätzt werden. Wegen des Kriechens wurde die Einstellung derart vorgenommen, dass die Bewegung des Galvanometers eine Zeitlang beobachtet wurde; aus der Geschwindigkeit der Bewegung konnte die ungefähre Ruhelage ab-

geschätzt werden. Jetzt wurde mit Hilfe des Kompensationsstromes das Galvanometer in diese Lage gebracht und wieder beobachtet, neuerlich eingestellt usw. Die Ruhelage wurde als erreicht angenommen, wenn innerhalb von 30 Sekunden keine Veränderung mehr zu beobachten war. Der Fehler beträgt hier 0·1 Teilstriche; in 30 Sekunden hätte nun etwa ein Drittel des Weges zur Ruhelage zurückgelegt werden müssen, der Einstellfehler ist also höchstens 0·3 Teilstriche, was nicht ganz $3 \cdot 10^{-8}$ Volt entspricht.

Die Widerstände I bis III waren Präzisionswiderstände, allerdings nicht ganz thermokraftfrei; Umschalter II war aus Messing (Thermokräfte spielten hier keine Rolle mehr).

Als Messinstrument diente ein geeichtes Präzisionsmillivoltmeter mit Empfindlichkeit 1 Skalenteil = 0·4 Millivolt. Bereich bis 60 Millivolt. Bei der angegebenen Schaltung entsprach 1 Skalenteil $2 \cdot 10^{-7}$ Volt, wobei die Zehntelskalenteile noch recht gut geschätzt werden konnten. Widerstand IV war ein gewöhnlicher Stöpselwiderstand von 1 bis 11110 Ω.

Thermokräfte. Wie schon angegeben, besassen Galvanometer und Kompensationswiderstand Messingklemmen. Es waren daher infolge unvermeidlicher Temperaturschwankungen im Galvanometerstromkreis stets Thermokräfte vorhanden, deren Grösse bis etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Volt betrug; dies machte sich durch eine stetige Nullpunktswanderung bei geschlossenem Galvanometerkreis bemerkbar. Diese Schwankungen erfolgten jedoch nur sehr langsam, und so war es möglich, die Messresultate von ihnen auf nachstehend beschriebene Art unbeeinflusst zu erhalten. Der Vorgang war dabei folgender: Zunächst wurde die zu messende Kette durch Stöpseln des Widerstands IV bei entsprechender Stellung der Umschalter auf den ungefähr zu erwartenden Nullpunkt abkompensiert. Hierauf wurden Kette und Kompensationsstrom umgepolt (Umschalter I und II) und der Ruhepunkt bestimmt; als besser genäherter Nullpunkt wurde nun die Mitte der beiden Ruhepunkte angenommen und auf diesen abkompensiert, wieder umgepolt usw., bis schliesslich die Ruhelage nach Umpolen unverändert blieb. Dadurch wurden alle Thermokräfte, die sich nicht im Stromkreis: Umschalter I — Kette — Umschalter I befanden, eliminiert. Dabei wurde bloss angenommen, dass in der kurzen Zeit zwischen Ablesen, Umpolen und erneutem Ablesen (etwa 1 Minute) die Thermokräfte praktisch konstant blieben. War auf diese Art einmal abkompensiert, so zeigte es sich, dass zwar nach längerer Zeit die Ruhelage verändert war, nach Umpolen aber blieb diese neue Ruhelage erhalten.

Zusammenfassende Fehlerschätzung. Fehler in der Konzentration können nur von Vermischung und Diffusion herrühren. Ihre Summe dürfte höchstens 3 bis 4‰ betragen. Ausgenommen sind die Versuche, bei denen verdünntes gegen konzentrierteres Amalgam gemessen wurde, wo die Vermischung einige Prozente ausmachen dürfte. Der Fehler der elektrischen Messungen kann zusammen maximal etwa $6 \cdot 10^{-8}$ Volt ausmachen. Da nun stets das Mittel von

mehreren (mindestens drei) Messungen genommen wurde, wird er im Mittel wohl nicht mehr als etwa $3 \cdot 10^{-8}$ Volt, pro Kette also $3 \cdot 10^{-9}$ Volt betragen. Störungen durch Thermokräfte, die nur durch ein Temperaturgefälle im Thermostaten entstanden sein können, dürften nicht vorhanden gewesen sein, zumal auch eine Veränderung der Lage des Messgefässes im Ölbad ohne messbaren Einfluss auf die Spannung blieb. Der Fehler im Messresultat ergibt sich so zu etwa 1% bei den verdünntesten, fallend bis zu etwa $^1/_2$% bei den konzentrierteren Amalgamen.

In nachstehender Tabelle sind die Messergebnisse zusammengestellt. Die erste Spalte gibt die Zusammensetzung der Ketten in Gewichtsprozenten Cadmium an. Es bedeutet beispielsweise 0—2%, dass reines Quecksilber gegen 2%iges Amalgam gemessen wurde. In der zweiten Spalte sind die Molenbrüche des Cadmiums verzeichnet. Die dritte und vierte Spalte geben die gemessenen Spannungen bei 25° und 35° an. Negativ war in allen Fällen das Amalgam bzw. das konzentriertere Amalgam, woraus folgt, dass das Cadmium zur Kathode wandert.

Tabelle.

Die Spannungen wurden auf eine einzige Kette bezogen (gemessener Wert durch 10 dividiert).

Gewichtsprozente *Cd*	Molenbrüche *Cd*	$10^7 \cdot E_{25}$ in Volt	$10^7 \cdot E_{35}$ in Volt	$10^4 \cdot n_{25}$	$10^4 \cdot n_{35}$
0—1	0·01771	2·85	3·02	1·609	1·65
0—2	0·03514	5·49	5·79	1·601	1·633
0—3	0·05231	8·06	8·56	1·616	1·660
0—4	0·06921	10·38	10·96	1·607	1·642
0—5	0·08587	12·67	13·43	1·615	1·656
1—3[1]	—	5·12	—	1·59[3]	—
2—4[1]	—	4·76	5·05	1·57[3]	1·614[3]
0—2[2]	—	5·37	—	—	—

Mittelwert: $n_{25} = 1{\cdot}61_0 \cdot 10^{-4}$; $n_{35} = 1{\cdot}64_8 \cdot 10^{-4}$.

Mit Hilfe der eingangs abgeleiteten Formel (7) ist es möglich, durch Messung von Potentialen die Überführungskonstante und das Verhältnis der atomaren Leitfähigkeiten zu berechnen. Praktisch kann man die Aufgabe so lösen, dass man zunächst ein a sucht, für das sich ein genügend konstantes n ergibt, und dann mit Hilfe dieses a die Überführungskonstante n berechnet. Mit Hilfe eines a-Wertes von

[1]) Beim Füllen geringe Vermischung. [2]) 15 Tage nach Füllung wieder gemessen. [3]) Beim Mittelnehmen nicht verwendet.

$\frac{1}{4} = \frac{\lambda_{Hg}}{\lambda_{Cd}}$ werden nach Gleichung (7) die Werte für n berechnet; diese sind in Spalte 5 und 6 der obenstehenden Tabelle angegeben (die Unsicherheit von a beträgt dabei etwa 10 bis 15%).

Zur Überprüfung einer Übereinstimmung mit den messbaren Überführungen wurden die folgenden Überführungsversuche angestellt.

Überführungsmessungen an verdünnten Cadmiumamalgamen bei 25°.

Als Überführungszahl soll $\frac{1}{N} = n'$ bezeichnet werden. Nach (4) ist:

$$n' = n \frac{c}{c + a(1-c)} \tag{4a}$$

stark konzentrationsabhängig.

Zur Untersuchung der Überführung scheint es daher zweckmässig, bei praktisch konstanter Konzentration zu überführen, d. h. die Elektrolyse schon nach einer kleinen Konzentrationsverschiebung zu unterbrechen. Weiter muss ein Konzentrationsausgleich durch Rückdiffusion vermieden werden. Es gelangte ein Apparat zur Anwendung, wie ihn Fig. 3 darstellt. Anoden- und Kathodenraum betrug je 5 cm³, die Länge der Kapillare 50 cm, ihr Querschnitt 0·6 mm². Als Elektroden dienten eingeschmolzene Platindrähte. Vor dem Füllen wurde das Überführungsgefäss zur Vermeidung der Oxydation mit Stickstoff gefüllt (an der Luft überzieht sich Cadmiumamalgam sofort mit einer dünnen Oxydhaut). Dann wurde das sorgfältigst gemischte Amalgam eingegossen und das Gefäss in den Thermostaten gebracht, wo mit 1 Amp. Stromstärke elektrolysiert wurde. Der Strom wurde aus der Instituts-Akkumulatorenbatterie (110 Volt) antnommen und mittels eines Schiebe widerstands einreguliert. Schwankungen in der Spannung (2 bis 3 Volt) wurden durch öfteres Nachregulieren tunlichst ausgeglichen. Immerhin ist der Wert der Strommenge auf etwa 1% unsicher.

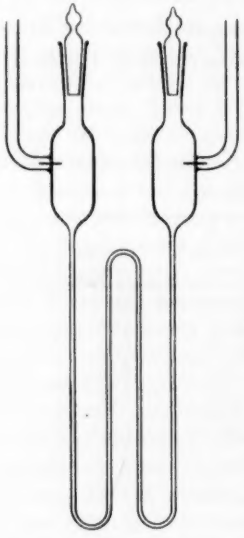


Fig. 3.

Nach Durchgang des Stromes wurden Anoden- und Kathodenflüssigkeit gewogen und deren Konzentrationsdifferenz bestimmt. Das geschah durch Messung der EMK der wässerigen Kette:

Pt | Anodenamalgam | $CdSO_4$-Lösung | Kathodenamalgam | *Pt* bei 25°. Für eine solche gilt die Formel

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Die Form des Messgefässes zeigt Fig. 4. Vorversuche zeigten, dass eine schwach mit H_2SO_4 angesäuerte, etwa 0·2 norm. $CdSO_4$-Lösung am besten verwendbar war. Das Potential schwankt anfangs, nähert sich aber nach öfterem Umschütteln dem theoretischen Wert. Wurde das gleiche Amalgam in beide Schenkel eingefüllt, so zeigte sich keine messbare Spannung ($E < 2 \cdot 10^{-6}$ Volt).

Fig. 4.

Belegversuch:

Kette: *Pt* | *Cd*-Amalgam 2·00% | $CdSO_4$-Lösung | *Cd*-Amalgam 2·02% | *Pt*.

Berechnete EMK	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$ Volt
Gefundene EMK der Reihe nach . . .	$1{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$ „
	$1{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$ „
	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$ „
	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-4}$ „
	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-4}$ „
	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-4}$ „

Es wurden zwei Überführungsversuche und zwar mit 1%igem und 2%igem Amalgam ausgeführt, beide bei 25°.

Überführungsversuch I: 2% Amalgam.

Stromstärke: 1 Amp.
Temperatur: 25°.
Dauer: 100 Stunden, 15 Minuten.
Anodenflüssigkeit: 63·97 g.
Kathodenflüssigkeit: 66·50 g.
EMK der wässerigen Kette: $1{\cdot}66_3 \cdot 10^{-4}$ Volt (Kathodenamalgam negativ).
Daraus berechnete Überführungszahl: $2{\cdot}08 \cdot 10^{-5}$.
Nach Formel (4) mit n-Wert von $1{\cdot}61 \cdot 10^{-4}$ berechnet: $2{\cdot}03 \cdot 10^{-5}$.

Überführungsversuch II: 1% *Cd*-Amalgam.

Stromstärke: 1 Amp.
Temperatur: 25°.
Dauer: 143 Stunden, 35 Minuten.
Anodenflüssigkeit: 63·41 g.

Kathodenflüssigkeit: 69·93 g.
EMK der wässerigen Kette: $2{\cdot}26 \cdot 10^{-4}$ Volt.
Daraus findet man eine Überführungszahl von: $1{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$.
Nach Formel (4) berechnet: $1{\cdot}08 \cdot 10^{-5}$.
Die Übereinstimmung liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Zusammenfassung.

Für ideale metallische Lösungen wird eine Formel abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen Überführungspotentialen, Überführungszahlen und atomarer Leitfähigkeit darstellt.

Die Gültigkeit der Formel wird an Cadmiumamalgamen überprüft. Es zeigt sich dabei, dass sich Überführungszahlen und Überführungspotentiale innerhalb der Versuchsfehler berechnen lassen. Die Prüfung der Gültigkeit auch für die molaren Leitfähigkeiten soll noch durchgeführt werden.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.
Februar 1931.

Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide. VIII.

Ionenaustausch und kataphoretisches Potential.

Von

Adolph J. Rabinowitsch und E. B. Fodimann.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 31.)

Parallel ausgeführte konduktometrische und kataphoretische Messungen bei der Elektrolytkoagulation von As_2S_3-Solen zeigen, dass die H-Ionenverdrängung durch adsorbierte Kationen, die in der ersten Phase der Koagulation verläuft, den grössten Teil des Abfalls von kataphoretischer Geschwindigkeit und ζ-Potential bedingen. Bleibt die H-Ionenverdrängung aus, was bei Strychninnitratzugabe zu As_2S_3-Sol und besonders an Mastixsolen beobachtet wird, so fällt die kataphoretische Geschwindigkeit (und das ζ-Potential) mit wachsender Elektrolytkonzentration sehr langsam und linear ab. Es wird die Wichtigkeit der H-Ionenverdrängung für ζ-Potentialerniedrigung erörtert[1]).

In früheren Arbeiten aus unserem Laboratorium[2]) wurde gezeigt, dass die Elektrolytkoagulation vieler hydrophober Kolloide von einem Ionenaustausch begleitet wird, indem die Ionen des zugesetzten Elektrolyts von den Kolloidteilchen adsorbiert werden und gleichzeitig eine äquivalente Menge derjenigen Ionen freisetzen, welche vorher an den Teilchen adsorbiert waren.

An Arsentrisulfidsolen wurde gezeigt[3]), dass dieser Austausch von Wasserstoffionen gegen Kationen der zugefügten Elektrolyte grösstenteils vor dem Eintritt der Koagulation beendet wird, was durch Anwendung konduktometrischer und potentiometrischer Titrationsmethoden bewiesen wurde. Die entsprechenden Kurven weisen einen mehr

---

[1]) Dieser Befund wurde von dem einen von uns (A. R.) in einem zusammenfassenden Vortrag während der Kolloidtagung zu Moskau am 25. Januar 1930 ausgesprochen und in den Beiträgen dieser Tagung publiziert (A. J. Rabinowitsch, Z. f. physikal. Chem. [U.S.S.R.] **1**, 477. 1930). Die seitdem erschienene Arbeit von Pennycuick (Koll. Z. **54**, 21. 1931), der kataphoretische und konduktometrische Messungen an Platinsolen ausgeführt hat, bestätigt diesen Befund in vollem Masse. [2]) I: Adolph J. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. **116**, 97. 1925. II: A. Rabinowitsch und W. Dorfmann, Z. physikal. Ch. **131**, 313. 1928. III: A. Rabinowitsch und V. Kargin, Z. physikal. Ch. **133**, 203. 1928. IV: A. Rabinowitsch und R. Burstein, Bioch. Z. **182**, 110. 1927. V: E. Laskin, Koll. Z. **45**, 129. 1928. VI: A. Rabinowitsch und V. Kargin, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 21. 1929. VII: V. Kargin, Koll. Z. **49**, 281. 1929. [3]) Loc. cit., Mitteilung II, VI.

oder weniger ausgeprägten „Wendepunkt" auf, wo der gekrümmte Teil in den linearen übergeht. Hier kommt die erste elektrochemische Phase des Koagulationsprozesses zu Ende. Um dann die sichtbare rasche Koagulation hervorzurufen, braucht man eine weitere Menge des Elektrolyts zuzugeben, in desto grösserem Überschuss, je kleiner die Valenz des entsprechenden Kations. Dann spielt sich die zweite Phase der Koagulation ab, deren Mechanismus weniger bekannt und jetzt in unserem Laboratorium weiter studiert wird.

Entsprechend dieser Teilung des Koagulationsprozesses in zwei Phasen, schien uns von Interesse, den Gang des kataphoretischen (ζ)-Potentials bei Zugabe verschiedener Elektrolyte zu verfolgen, um festzustellen, ob sich der Wendepunkt der elektrometrischen Kurven, der das Ende des vor sich gehenden Ionenaustausches notiert, in irgendwelcher Form auf den $\zeta - c$-Kurven aufweist.

Methodisches.

1.

Die zur Untersuchung verwandten Arsentrisulfidsole wurden nach den früher[1]) beschriebenen Methoden hergestellt, analysiert und konduktometrisch mit 0·01 norm. Lösungen von KOH, KCl, $BaCl_2$ und $AlCl_3$ (Sol VII und IX) titriert.

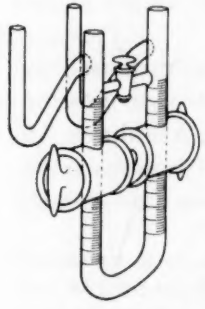


Fig. 1.

Gleichzeitig mit diesen konduktometrischen Titrationen wurden Messungen der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit (K.W.G.) durchgeführt. Dazu wurde die Burtonsche Makromethode verwendet, die wir in einer anderen Abhandlung[2]) untersucht haben.

Das Gefäss bestand aus einem U-Rohr in der Form, die von Leistner und Pauli[3]) vorgeschlagen und später von Michaelis[4]), Kruyt und v. d. Willigen[5]) und von uns modifiziert wurde (siehe Fig. 1). Als Elektroden wurden unpolarisierbare $Cu \mid CuSO_4$-Halbelemente verwendet, die mit dem U-Rohr durch gesättigte KCl-Heber verbunden wurden. Die Hähne mit weiter Öffnung waren mit zwei engen Banden Hahnfett beiderseits der Öffnung

[1]) Loc. cit., Mitteilung I, II, VI. [2]) A. J. Rabinowitsch und E. B. Fodimann, erscheint demnächst. [3]) Landsteiner und Pauli, Verh. Kongr. inn. Med. 25. 1908. [4]) Michaelis, Koll. Z. 34, 322. 1924. [5]) Kruyt und v. d. Willigen, Koll. Z. 44, 22. 1928.

gefettet. Das ganze Gefäss wurde in einen Thermostaten eingetaucht, und alle Messungen fanden statt bei $25 \pm 0{\cdot}05°$ C.

In der früheren Arbeit[1]) haben wir festgestellt, wie es auch von anderen Autoren betont wurde, dass bei der Ausführung makrokataphoretischer Messungen die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Überschichtungsflüssigkeit eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Hier kann man zweierlei verfahren: Entweder nimmt man das Ultrafiltrat des zu untersuchenden Sols, oder man stellt ein „Modell" der intermicellaren Flüssigkeit her, das gemeinsame Ionen mit dem Sol enthält und auf dessen Leitfähigkeit abgestimmt wird. Da diese letztere Bedingung sich in unseren früheren Experimenten als besonders wichtig herausgestellt hat[2]), verzichteten wir auf die Verwendung der Ultrafiltrate: KRUYT[3]) hat gezeigt, dass ein Sol von As_2S_3 mit der Leitfähigkeit $\varkappa = 10{\cdot}76 \cdot 10^{-5}$ rez. Ω ein Ultrafiltrat mit $\varkappa = 8{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$ rez. Ω ergab; also besass das letztere eine etwa 26% kleinere Leitfähigkeit als das Sol.

Deshalb haben wir die zweite Möglichkeit gewählt und ein „Modell" der intermicellaren Flüssigkeit überschichtet, das in unserem Falle aus reiner Salzsäure bestand, welche fast die gleiche Leitfähigkeit besass wie das Sol. Die *H*-Ionen treten in den beiden Flüssigkeiten auf, die *Cl*-Ionen wirken auf das Sol sehr schwach ein.

Bei den Versuchen, wo wir die K.W.G. der Gemische Sol + Elektrolyt zu bestimmen hatten, sollte die Zusammensetzung und Leitfähigkeit der Überschichtungsflüssigkeit auf diejenige des betreffenden Gemisches abgestimmt werden. Dies könnte durch Zufügen derselben Menge Elektrolytlösung zum Sol und zur Überschichtungsflüssigkeit erreicht werden, wie es von manchen Autoren[4]) durchgeführt wurde. Nach einigen Proben haben wir auf diese Arbeitsweise verzichtet: Erstens ruft die Einführung der Kationen *Ba*, *Al* usw. in die Überschichtungsflüssigkeit die Koagulation in der Grenzschicht des Sols hervor, wo sich die Kationen infolge ihrer den Kolloidteilchen entgegengerichteten Wanderung in grösserer Konzentration ansammelten. Zweitens kann auf diese Weise die Gleichheit der Zusammensetzung

[1]) Loc. cit. [2]) Zur Erhaltung einer scharfen Grenze zwischen Sol und Überschichtungsflüssigkeit und guter Reproduzierbarkeit der Resultate, muss die Leitfähigkeit der Überschichtungsflüssigkeit derjenigen des Sols gleich sein oder sie sehr wenig übersteigen. [3]) KRUYT, Koll. Z. **44**, 22. 1928. [4]) FREUNDLICH und ZEH, Z. physikal. Ch. **114**, 65. 1925. KRUYT, Z. physikal. Ch. **130**, 170. 1927.

beider Flüssigkeiten nicht erzielt werden: Bei den verwandten niedrigen Konzentrationen der Elektrolyte werden praktisch sämtliche eingeführten Kationen von den Kolloidteilchen adsorbiert und in der intermicellaren Flüssigkeit durch Wasserstoffionen ersetzt. Wir sahen uns also dazu berechtigt, die Leitfähigkeit der Überschichtungsflüssigkeit auf diejenige des Gemisches Sol + Elektrolyt abzustimmen einfach durch Zugabe weiterer Mengen *HCl*.

Es wurde die Geschwindigkeit der Wanderung der Grenze Sol | Überschichtungsflüssigkeit längs einer Millimeterteilung auf dem U-Rohr mittels einer Stoppuhr gemessen. Gleichzeitig wurde die Potentialdifferenz an den Elektroden (und der durchfliessende Strom) notiert. Aus diesen Daten und bekannten Ausmessungen des kataphoretischen Gefässes (Gesamtlänge zwischen den Heberspitzen 95 cm) wurde die K.W.G. in cm/sec pro Volt/cm berechnet, und daraus das ζ-Potential nach der bekannten Formel:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} V,$$

η = Viscosität des Wassers = 0·00897 ($t = 25°$), D = Dielektrizitätskonstante des Wassers = 81.

Andere Autoren verwenden oft die Formel von DEBYE[1]) für sphärische Teilchen, wo der Faktor 6 anstatt 4 steht. Da aber in der Literatur[2]) Anzeichen dafür zu finden sind, dass die K.W.G. von der Grösse und Form der Teilchen nicht immer abhängt, haben wir die alte Formel verwandt. Führt diese Berechnungsmethode einen Fehler

Tabelle 1.

Messung der K.W.G. und ζ-Potentials von As_2S_3-Sol I. $t = 25°$.

Zeitangabe	mm	Angelegtes Potential in Volt	Strom in Milliampere	K.W.G. in μ/sec pro Volt/cm	ζ in Millivolt	$\varkappa$ Sol	$\varkappa$ Überschichtungsflüssigkeit
0	(1)	200	0·42	—		$1·83 \cdot 10^{-4}$	$1·87 \cdot 10^{-4}$
5 Min. 55 Sek.	5	200	0·42	5·34			
11 „ 20 „	10	200	0·40	7·29			
16 „ 55 „	15	200	0·42	7·09			
22 „ 36 „	20	200	0·42	6·95			
33 „ 40 „	30	200	0·40	7·14			
			Mittel:	7·11	89·6		

[1]) DEBYE und HÜCKEL, Physikal. Z. **25**, 49. 1924. [2]) Siehe z. B. FREUNDLICH und ABRAMSON, Z. physikal. Ch. **133**, 51. 1928.

ein, so ist er prozentual konstant und wirkt auf die Form der $\zeta - c$-Kurven nicht ein.

Hier führen wir als Beispiel nur eine Messungsreihe an (Tabelle 1). Weiter unten werden nur Endresultate angegeben.

Resultate.

2. Ionenaustausch und kataphoretisches Potential bei der Koagulation von As_2S_3-Solen.

Arsentrisulfidsol VI, das 1·238 g As_2S_3 pro Liter enthielt, wurde mittels konduktometrischer Laugentitration[1]) charakterisiert. Die Menge „freier" H-Ionen betrug $h_f = 1 \cdot 10^{-4}$ g-Äqu./Liter. Dann wurde das Sol konduktometrisch mit 0·01 norm. $BaCl_2$-Lösung titriert (siehe Tabelle 2). Daraus wurde die Menge Elektrolyt bestimmt, bei welcher sämtliche H-Ionen von der Teilchenoberfläche durch Ba-Ionen verdrängt werden („Wendepunkt").

Tabelle 2.

Konduktometrische Titration von 40 cm³ As_2S_3-Sol VI mit 0·01 norm. $BaCl_2$-Lösung. $R = 3000\ \Omega$.

cm³ $BaCl_2$	Konz. $BaCl_2$	a	$\frac{a}{1000-a}$	cm³ $BaCl_2$	Konz. $BaCl_2$	a	$\frac{a}{1000-a}$
0	0	322·0	0·475	0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	515·0	1·062
0·04	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	383·0	0·621	0·50	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$	533·2	1·141
0·10	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	453·5	0·832	0·60	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$	543·5	1·193
0·20	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	481·5	0·931	1·00	$2{\cdot}44 \cdot 10^{-4}$	584·5	1·410
0·28	$6{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$	498·2	0·992	3·00	$6{\cdot}97 \cdot 10^{-4}$	734·2	2·759
0·36	$8{\cdot}92 \cdot 10^{-5}$	509·2	1·097	8·10	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$	—	Vollst. Koagulation

Gleichzeitig mit dieser Titration wurden kataphoretische Messungen nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt, indem zu 40 cm³ Sol steigende Mengen 0·01 norm. $BaCl_2$-Lösung hinzugefügt wurden (siehe Tabelle 3, Spalte 1).

Tabelle 3.

Änderungen der K.W.G. und ζ von 40 cm³ As_2S_3-Sol VI bei Zugabe von 0·01 norm. $BaCl_2$-Lösung.

cm³ $BaCl_2$	Konz. $BaCl_2$	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt	cm³ $BaCl_2$	Konz. $BaCl_2$	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt
0	0	7·14	89·3	0·32	$7{\cdot}93 \cdot 10^{-5}$	5·12	64·0
0·04	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	6·83	85·5	0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	5·04	63·1
0·10	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	6·52	81·6	0·80	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$	4·89	61·2
0·20	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	5·82	72·8	3·00	$6{\cdot}97 \cdot 10^{-4}$	3·34	41·8

[1]) Loc. cit., Mitteilung II. Pauli und Semler, Koll. Z. 34, 145. 1924.

Die Resultate beider Messungsreihen sind graphisch auf Fig. 2 dargestellt. Die beiden Kurven ($\varkappa - c$ und $\zeta - c$) sind einander darin ähnlich, dass beide anfangs einen raschen Gang aufweisen, um dann linear zu verlaufen.

Der Übergang von dem gekrümmten zum linearen Teil, den wir (wohl ungenau) als „Wendepunkt" bezeichnen, liegt auf den beiden Kurven bei der gleichen Konzentration an $BaCl_2$. Bei dieser Konzentration finden also die Austauschadsorption (von Ba^{++} gegen H^+) und der rasche Abfall der K.W.G. und des ζ-Potentials ihr Ende. Die merkwürdige Tatsache wird weiter unten eingehender diskutiert.

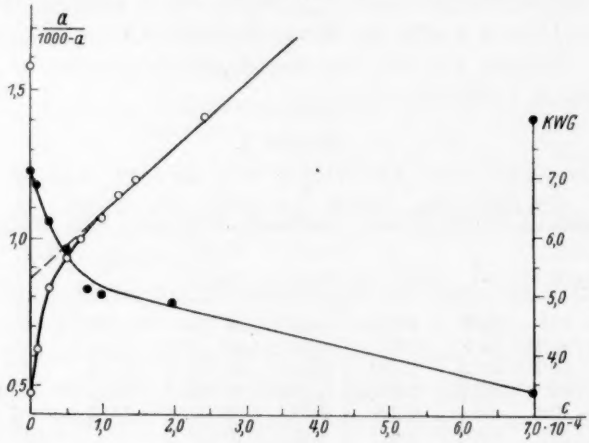


Fig. 2.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei Zugabe von KCl zum Sol. Hier bedeutet der „Wendepunkt" auf der konduktometrischen Titrationskurve nicht das Ende der Austauschadsorption, sondern nur eine bedeutende Verlangsamung deren Ganges[1]). Die Resultate sind in den Tabellen 4 und 5 und Fig. 3 dargestellt.

In den bisher angeführten Fällen fällt das ζ-Potential der As_2S_3-Sole bei wachsender Menge Elektrolyt anfangs rasch nach einer ungefähr logarithmischen Kurve, um dann flach und fast linear zu verlaufen. Diese zwei Teile der $\zeta - c$-Kurve entsprechen den zwei Phasen des Koagulationsprozesses, die in einer früheren Arbeit[2]) dieser Reihe betont wurden. Der ersten Phase nämlich, der energisch vor sich

[1]) Loc. cit., Mitteilung VI. [2]) Loc. cit., Mitteilung II.

Tabelle 4.

Konduktometrische Titration von 40 cm³ As_2S_3-Sol VI mit 0·01 norm. KCl-Lösung. $t = 25°$. $R = 3000\ \Omega$.

cm³ KCl	Konz. KCl	$\frac{a}{1000-a}$	cm³ KCl	Konz. KCl	$\frac{a}{1000-a}$
0	0	0·441	0·10	$2{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$	0·618
0·02	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	0·502	0·15	$3{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$	0·650
0·04	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·567	0·35	$8{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$	0·736
0·06	$1{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$	0·592	0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	0·758
0·08	$2{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$	0·608	0·50	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$	0·795

Tabelle 5. Änderungen der K.W.G. und ζ von As_2S_3-Sol VI bei Zugabe von 0·01 norm. KCl-Lösung. $V = 200$ Volt.

cm³ KCl	Konz. KCl	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt
0		7·72	96·6
0·02	$4{\cdot}99 \cdot 10^{-6}$	7·20	90·1
0·10	$2{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$	6·19	77·5
0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	5·48	68·6

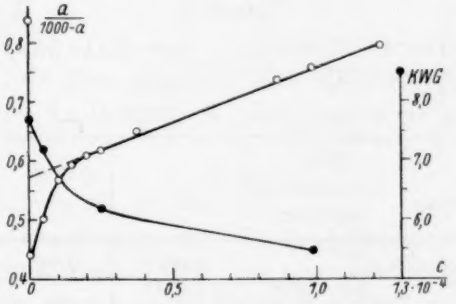


Fig. 3.

gehenden Austauschadsorption von Kationen (gegen freigesetzte H-Ionen) entspricht ein rascher Abfall der kataphoretischen Geschwindigkeit und des ζ-Potentials. Ist die Austauschadsorption beendet (bei Ba^{++}) oder sehr schwach geworden (bei K^+), so geht auch der Abfall der K.W.G. und ζ sehr schwach vor sich und verläuft in der zweiten Koagulationsphase fast linear.

Dieser zweite Teil der kataphoretischen Kurve wurde bei Messungen an $AlCl_3$ nicht beobachtet, und dies bestätigt unsere Meinung über dessen Vorkommen.

Als Illustration führen wir konduktometrische und kataphoretische Daten an, die mit Sol IX erhalten wurden ($h_f = 1{\cdot}36 \cdot 10^{-4}$). Zum Vergleich werden auch Messungen angegeben, die an demselben Sol mit $BaCl_2$ ausgeführt wurden (siehe Tabelle 6, 7 und 8 und Fig. 4).

Tabelle 6.

Konduktometrische Titration von 40 cm³ As_2S_3-Sol IX mit 0·01 norm. $BaCl_2$-Lösung. $t = 25°$. $R = 3000\ \Omega$.

cm³ $BaCl_2$	Konz. $BaCl_2$	$\frac{a}{1000-a}$
0	—	0·7668
0·02	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	0·7986
0·05	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·8450
0·15	$3{\cdot}73 \cdot 10^{-5}$	0·9531
0·25	$6{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$	1·033
0·45	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	1·169
0·75	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-4}$	1·247
1·25	$3{\cdot}03 \cdot 10^{-4}$	1·427

Tabelle 7.

Änderungen der K.W.G. und ζ von 40 cm³ As_2S_3-Sol IX bei Zugabe von 0·01 norm. $BaCl_2$-Lösung. $V = 240$ Volt.

cm³ $BaCl_2$	Konz. $BaCl_2$	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt
0	—	7·70	96·4
0·04	$9{\cdot}99 \cdot 10^{-6}$	6·89	86·2
0·15	$3{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$	5·84	73·1
0·45	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	5·23	65·4
1·25	$3{\cdot}03 \cdot 10^{-4}$	4·90	61·3

Tabelle 8.

Konduktometrische Titration und kataphoretische Messungen an As_2S_3-Sol IX bei Zugabe von 0·01 norm. $AlCl_3$-Lösung zu 40 cm³ Sol. $R = 3000\ \Omega$. $V = 240$ Volt.

cm³ $AlCl_3$-Lösung	$AlCl_3$-Konzentration korrigiert	$\frac{a}{1000-a}$	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt
0	—	0·6367	7·70	96·4
0·02	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	0·6779	—	—
0·04	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$	0·7212	6·66	83·0
0·08	$2{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$	0·7825	—	—
0·14	$3{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$	0·8450	5·39	67·4
0·24	$5{\cdot}96 \cdot 10^{-5}$	0·9268	—	—
0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	1·066	4·26	53·3
0·80	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$	1·294		
Koagulation				

Aus diesen Daten und Kurven ist zu ersehen, dass die Form der kataphoretischen Kurve mit Aluminiumsalzen von derjenigen mit Kalium- und Bariumsalzen abweicht. Sie hat keinen flachen linearen Teil und entspricht dem ersten Teil der *K*- und *Ba*-Kurve, der durch rascheren Abfall charakterisiert wird. Dies ist dadurch erklärlich, dass die Koagulation mit *Al*-Salzen bei bedeutend kleineren Elektrolyt-

konzentrationen stattfindet als mit Salzen niederwertiger Kationen. Bei *Al* erfolgt sie unmittelbar nach Beendigung der Austauschadsorption (erste Phase der Koagulation), und die zweite Phase der Koagulation fällt praktisch mit der ersten zusammen. Aus den Kurven der Fig. 4 ist ersichtlich, dass der Endpunkt der kataphoretischen Kurve (bei *Al*) und der Endpunkt der Austauschadsorption („Wendepunkt" der konduktometrischen Kurve) bei gleichen *Al*-Konzentrationen liegen. Weiter konnten kataphoretische Messungen nicht sicher ausgeführt werden wegen der eintretenden Koagulation.

Kurven ähnlicher Form wurden an As_2S_3-Solen mit *Ba*-und *Al* von BRIGGS[1]) erhalten, dessen Arbeit nach Abschluss unserer Ver-

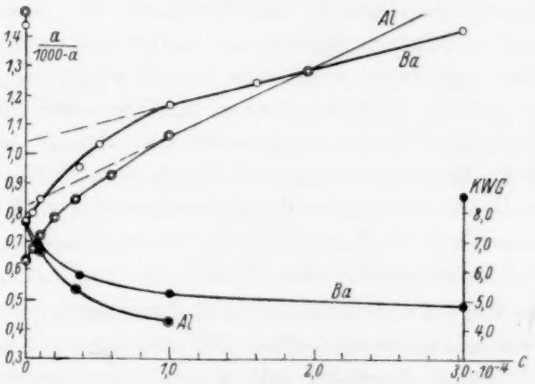


Fig. 4.

suche erschien. Bei BRIGGS verläuft die kataphoretische *Al*-Kurve höher als die *Ba*-Kurve, in dem von uns angeführten Beispiel umgekehrt. Hier ist aber kein Widerspruch zwischen den Daten von BRIGGS und den unserigen zu ersehen: die gegenseitige Lage der beiden Kurven ist eine individuelle Eigenschaft des Sols; sie hängt von der Acidität der Sole ab. So wurde z. B. bei dem Sol VII, das eine viel höhere Acidität ($h_f = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$) besass, dieselbe Ordnung der Kurven wie bei BRIGGS gefunden. Dies ist dadurch zu erklären, dass Aluminiumsalze, die hydrolysiert sind, mit sich eine bestimmte Menge *H*-Ionen in das Sol einführen, die stark potentialerniedrigend wirken. In Solen höherer Acidität ist dieser Effekt unterdrückt: Erstens ist die Hydrolyse selbst schwächer und zweitens die durch Einführung

[1]) BRIGGS, J. physical Chem. **34**, 1326. 1930.

der H-Ionen bedingte Ansäuerung prozentual kleiner. Die Verminderung der K.W.G. (und ζ) durch Al-Salze ist in diesen „sauren" Solen nicht so gross und die kataphoretische Kurve liegt höher.

Der oben betonte Unterschied zwischen den Ba- und den Al-Kurven, der die Rolle der H-Ionenverdrängung bei der Koagulation für den Abfall der kataphoretischen Geschwindigkeit und des ζ-Potentials beweist, bleibt in allen Fällen bestehen, unabhängig von der relativen Lage der Kurven.

In der erwähnten Arbeit von Briggs fanden wir zwei höchst interessante kataphoretische Kurven, die uns veranlassten, nach Abschluss dieser Arbeit einige neue Versuche anzustellen.

Es handelt sich nämlich um Resultate, die Briggs mit Neufuchsinchlorid und Strychninnitrat an As_2S_3-Solen erhalten hat. Beide Stoffe ergaben fast linear abfallende $\zeta-c$-Kurven, die von der typischen Form unserer kataphoretischen Kurven stark abweichen. Im Sinne vorliegender Untersuchung sollte dies darauf hinweisen, dass die Koagulation der Arsentrisulfidsole durch diese Stoffe ohne H-Ionenverdrängung durch entsprechende Kationen verläuft. Um diese Frage zu klären, haben wir mit Neufuchsinchlorid kataphoretische Messungen parallel mit konduktometrischen Titrationen angestellt.

Letztere zeigten eine bedeutende H-Ionenverdrängung an, die an der typischen konduktometrischen Titrationskurve (siehe Tabelle 9 und 10 und Fig. 5) abgelesen sein kann. Die (rasche) Koagulation erfolgt gleich nach Erreichung des „Wendepunktes", also nach beendeter Austauschadsorption. Die Koagulationskurve gehört also zum Aluminiumtypus (siehe oben) und eine Kurve des K-Ba-Typus mit verlangsamten linearem Gang nach rascherem Abfall von K.W.G. und ζ wäre hier auch nicht zu erwarten.

Tabelle 9.

Konduktometrische Titration von 40 cm³ As_2S_3-Sol XII mit Neufuchsin (0·05 norm. Lösung). $R = 300\ \Omega$.

cm³	Konzentration	$\frac{a}{1000-a}$	cm³	Konzentration	$\frac{a}{1000-a}$	cm³	Konzentration	$\frac{a}{1000-a}$
0	—	0·3158	0·15	$3{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$	0·4728	0·60	$1{\cdot}46 \cdot 10^{-4}$	0·7123
0·02	$5{\cdot}00 \cdot 10^{-6}$	0·3480	0·20	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·5152	0·80	$1{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$	0·7544
0·05	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$	0·3831	0·25	$6{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$	0·5650	1·00	$2{\cdot}43 \cdot 10^{-4}$	0·8018
0·08	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·4205	0·30	$7{\cdot}39 \cdot 10^{-5}$	0·6026			
0·11	$2{\cdot}73 \cdot 10^{-5}$	0·4493	0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	0·6529			

Tabelle 10.

Änderungen der K.W.G. und ζ von As_2S_3-Sol XII bei Zugabe von 0·05 norm. Neufuchsin. $V = 170$ Volt.

cm³ Neufuchsin	Konz. Neufuchsin	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt	cm³ Neufuchsin	Konz. Neufuchsin	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt
0	0	5·04	63·1	0·11	$2{\cdot}73 \cdot 10^{-5}$	4·91	61·4
0·05	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$	5·14	64·3	0·15	$3{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$	4·75	59·4

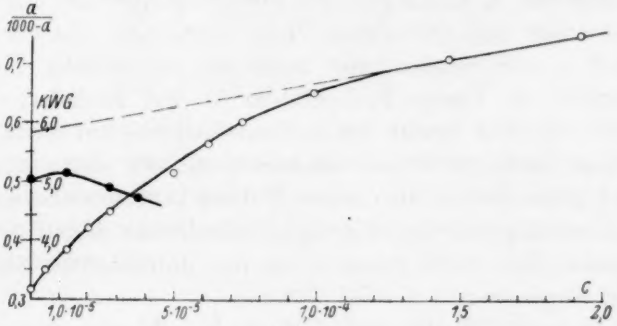


Fig. 5.

Die kataphoretische Kurve mit Neufuchsin hat bei uns eine andere Form als die bei BRIGGS. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf abweichende Eigenschaften des Neufuchsinpräparats oder des Sols zurückzuführen.

Unsere Kurve zeigt eine Beschleunigung bei kleiner Konzentration an Farbstoff und dann einen Abfall, ist also einigen Kurven mit K-Ionen ähnlich (siehe nächsten Abschn. 3).

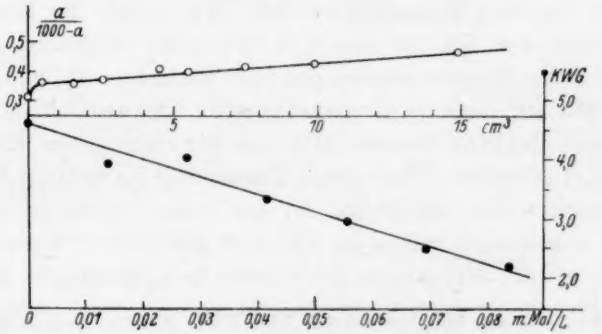


Fig. 6.

Die kataphoretische Kurve mit Strychninnitrat hat bei BRIGGS einen linearen Gang. Die von uns ausgeführte konduktometrische Titration von As_2S_3-Sol mit einer 0·03 % igen Strychninnitratlösung ergab tatsächlich einen fast linearen Gang, der also die Verdrängung der H-Ionen fast völlig ausschliesst (siehe Fig. 6, S. 265).

Die angeführten Resultate zeigen also, dass bei Zugabe zu As_2S_3-Solen solcher Elektrolyte, die einen typischen Gang der Koagulation ergeben (erste Phase: Austauschadsorption gegen H-Ionen und zweite Phase: langsame Koagulation), ein rascher Abfall der K.W.G. und des ζ-Potentials nur der ersten Phase entspricht. In der zweiten Phase fällt ζ sehr langsam und linear mit wachsender Elektrolytkonzentration. Zu diesem Fall gehören K- und Ba-Salze.

Der zweite Fall findet bei solchen Elektrolyten statt, wo die zweite Phase verkürzt ist und praktisch mit der ersten zusammenfällt. Hier finden wir nur den ersten Teil der kataphoretischen Kurve, nämlich einen ungefähr logarithmisch verlaufenden Abfall von ζ, also ohne linearen Teil. Dazu gehören von den untersuchten Stoffen Al-Salze und Neufuchsin.

Den dritten Fall finden wir da, wo die Koagulation ohne H-Ionenverdrängung erfolgt. Hier erhalten wir einen linearen Gang von ζ mit der Konzentration. An As_2S_3-Solen ergibt dies Strychninnitrat.

3. Erhöhung der K.W.G. bei *KCl*-Zugabe.

In zahlreichen kataphoretischen Messungen an As_2S_3-Solen mit Zugabe von KCl haben wir immer Erniedrigung der K.W.G. und ζ beobachtet. In der Literatur[1]) finden wir, besonders in den letzten Jahren, Angaben über einen anomalen Gang der $\zeta-c$-Kurve bei Zugabe von KCl: Anstatt zu fallen, geht sie nach oben, in einigen Versuchen sogar fast bis zum Koagulationswert. Wir haben die Bedingungen der Versuche von KRUYT und v. D. WILLIGEN sorgfältig wiederholt und doch keine Beschleunigung des Sols bemerkt. Als einziger möglicher Grund für diese Diskrepanz konnte, wie uns schien, nur eine abweichende Acidität unserer Sole von derjenigen von KRUYT und v. D. WILLIGEN gelten. Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir zwei Versuchsreihen angestellt. In der ersten wurde unser Sol VI künstlich angesäuert, indem zu 120 cm³ Sol 8 cm³ 0·01 norm. HCl zugegeben wurde. Mit diesem Sol wurden kataphoretische Messungen

[1]) POWIS, J. chem. Soc. London **109**, 734. 1916. KRUYT, Koll. Z. **22**, 81. 1918. KRUYT und WILLIGEN, Z. physikal. Ch. **130**, 170. 1927.

ausgeführt, die tatsächlich bei kleinen Konzentrationen KCl eine bedeutende Beschleunigung ergaben (siehe Tabelle 11 und Fig. 7, Kurve I).

Tabelle 11.

Änderungen der K.W.G. und ζ bei Zugabe von 0·01 norm. KCl-Lösung zu 40 cm³ As_2S_3-Sol VI angesäuert. $V = 200$ Volt.

cm³ KCl	Konz. KCl	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt
0	—	3·82	47·4
0·03	$7{\cdot}49 \cdot 10^{-6}$	4·52	56·1
0·08	$1{\cdot}99 \cdot 10^{-5}$	5·12	63·5
0·10	$2{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$	4·39	54·4
3·50	$8{\cdot}04 \cdot 10^{-4}$	3·67	45·5

Die zweite Versuchsreihe wurde mit einem As_2S_3-Sol VII unternommen, das von vornherein eine etwas grössere Acidität besass als die früher untersuchten Sole: $h_f = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$. Auch hier wurde am Anfang eine merkliche Beschleunigung beobachtet (siehe Tabelle 12 und Fig. 7, Kurve II).

Tabelle 12.

Änderungen der K.W.G. und ζ bei Zugabe von 0·01 norm. KCl-Lösung zu 40 cm³ As_2S_3-Sol VII. $V = 200$ Volt.

cm³ KCl	Konz. KCl	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt
0	—	6·02	75·3
0·02	$4{\cdot}99 \cdot 10^{-6}$	6·59	81·4
0·08	$1{\cdot}99 \cdot 10^{-5}$	6·94	86·8
0·30	$7{\cdot}44 \cdot 10^{-5}$	6·39	80·0
0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	5·53	69·2
0·80	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$	5·34	66·8
2·00	$4{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$	4·92	61·0
8·00	$1{\cdot}68 \cdot 10^{-3}$	4·20	52·1
12·00	$2{\cdot}31 \cdot 10^{-3}$	4·10	50·8

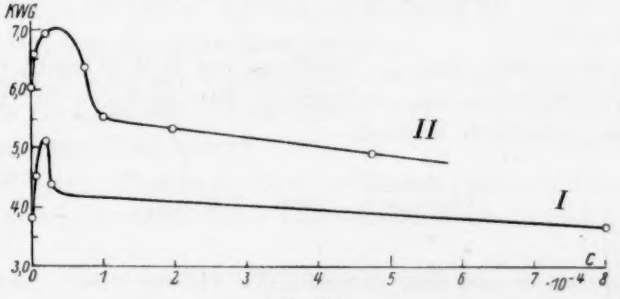


Fig. 7.

Es gibt in der Literatur verschiedene Erklärungen dieser interessanten Erscheinung.

So meinen FREUNDLICH und ZEH[1]), auf Grund einer Arbeit von v. HEVESY[2]), dass die Kolloidteilchen in Wasser die Tendenz haben, ein durchschnittliches Potential von etwa 70 Millivolt anzunehmen. Ist es von vornherein grösser (wie es in den von den genannten Autoren und von uns untersuchten Solen der Fall war), so wird es durch Zugabe verschiedener Elektrolyte erniedrigt; ist es kleiner, so wird es im Gegenteil erhöht, wie KRUYT u. a. beobachtet haben.

Unser erster Versuch (mit dem angesäuerten Sol VI) scheint diese Erklärung zu bestätigen: ζ wird vom ursprünglichen Wert 47·4 auf 63·5 Millivolt erhöht. Das untersuchte Sol von KRUYT und v. D. WILLIGEN hatte $\zeta = 43{\cdot}3$ Millivolt. Sämtliche übrigen Sole, die in dieser Arbeit erwähnt sind und keine Vergrösserung von K.W.G. bei Zugabe von KCl erwiesen, hatten $\zeta > 80$ Millivolt.

Der zweite Versuch aber mit dem As_2S_3-Sol VII spricht gegen die Vermutung von FREUNDLICH und ZEH, da es trotz dem ursprünglichen Wert von $\zeta = 75{\cdot}3$ Millivolt eine deutliche Erhöhung der K.W.G. bei Zugabe von KCl ergab.

BRIGGS[3]) erklärt diese Erscheinung dadurch, dass mit den einwertigen Kationen eine grosse Menge Anionen von den Teilchen adsorbiert wird, was natürlich zu einer Erhöhung der Ladung (und ζ) der Teilchen führt. Unveröffentlichte Daten von Z. BERESTNEWA aus unserem Laboratorium haben jedoch gezeigt, dass die Adsorption der Anionen durch negativ geladene As_2S_3-Teilchen erst bei viel höheren Konzentrationen beginnt als diejenigen, bei welchen die Erhöhung der K.W.G. beobachtet wird. Grösstenteils verläuft sie nach vollendeter Koagulation im As_2S_3-Gel. Wir können also BRIGGS' Erklärung nicht für richtig halten.

KRUYT meinte, dass die Erhöhung der K.W.G. nicht unbedingt durch Vergrösserung des ζ-Potentials hervorgerufen werden kann. Nach den bekannten Formeln

$$\zeta = \frac{4\pi\eta V}{HD} \quad \text{oder} \quad \zeta = \frac{6\pi\eta V}{HD}$$

[1]) FREUNDLICH und ZEH, Z. physikal. Ch. **114**, 65. 1925. [2]) v. HEVESY, Koll. Z. **21**, 129. 1917. [3]) BRIGGS, J. physical Chem. **34**, 1326. 1930.

kann die Verminderung von η (Koeffizient der inneren Reibung) oder Erhöhung von D (Dielektrizitätskonstante) eine Vergrösserung von V (K.W.G.) hervorbringen, bei konstantem oder sogar fallendem ζ-Potential. KRUYT[1]) hält beide Veränderungen (Verminderung von η und Erhöhung von D) bei Zugabe von KCl zum Sol für möglich. Zwar erkennt er selbst, dass die bei kataphoretischen Messungen üblichen Konzentrationen von KCl zu klein sind, um solche Effekte zu bedingen. Hätte man mit der durchschnittlichen Konzentration von KCl in der intermicellaren Flüssigkeit zu tun, so könnte KCl kaum die Viscosität erniedrigen, und die DK sollte abfallen anstatt zu wachsen. In der Doppelschicht um die Teilchen seien aber die Ionen so stark konzentriert, dass für diese Schicht Gesetze viel konzentrierterer Lösungen gelten sollten.

Es bleibt aber unerklärlich, warum diese Bedingungen nur für einwertige Kationen, nicht aber für höherwertige sich erfüllen. KRUYT[2]) nimmt an, es sei durch einen zu raschen Abfall des ζ bei z. B. $BaCl_2$ bedingt. Also muss auch diese Erklärungsweise einen rascheren Abfall des ζ bei Ba-Salzen als bei K-Salzen annehmen, und diese fundamentale Tatsache bleibt unerklärt.

Nach dem Befund dieser Arbeit kann sie darauf zurückgeführt werden, dass der Hauptfaktor, der potentialerniedrigend wirkt, nämlich die Verdrängung der H-Ionen von der Oberfläche der Kolloidteilchen durch andere Kationen, bei Zugabe von K-Salzen viel schwächer ausgeprägt ist, als z. B. bei Ba-Salzen, und desto schwächer, je höher die Acidität des Sols. Oben haben wir gezeigt, dass der Abfall der K.W.G. mit wachsender Acidität der Sole schwächer wird. Damit parallel ändert sich die Ansäuerung, die Menge freigesetzter H-Ionen. So ist diese Grösse, $\Delta h = 1 \cdot 10^{-4}$ bei Sol VI, und $3{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ bei demselben Sol VI, das vorher künstlich angesäuert war. Es ist leicht zu verstehen, dass die höhere Acidität des Mediums die Verdrängung der H-Ionen von den Kolloidteilchen hemmt.

Diese Hemmung der Verdrängung von H-Ionen bremst also nach dem oben Gesagten den Abfall der K.W.G. Welches ist aber der Grund für deren Erhöhung?

Dafür halten wir hauptsächlich die lockere, diffusere Struktur der Doppelschicht, die aus K-Ionen ausgebildet ist, im Vergleich mit der-

[1]) KRUYT, ROODVOETS und v. D. WILLIGEN, Colloid Symposium 4, 304. 1926.
[2]) KRUYT, ROODVOETS und v. D. WILLIGEN, loc. cit.

jenigen, die aus H-Ionen besteht. Elektrochemisch gesprochen, bedeutet dies, dass die auf der Oberfläche der Teilchen gebildeten Salze der K-Ionen mit den ionogenen komplexen Säureresten stärker dissoziiert sind (höhere Aktivität besitzen), als die entsprechenden H-Verbindungen saurer Natur.

Tatsächlich ist es wohl bekannt, dass die H-Ionen an negativen Teilchen stärker als andere einwertige Kationen gebunden (adsorbiert), und durch diese Kationen viel schwächer verdrängt werden als durch mehrwertige Kationen. Bei kleinen Konzentrationen binärer Elektrolyte werden die H-Ionen in viel kleineren Mengen verdrängt als dem Äquivalent entspricht. Bei $BaCl_2$ aber findet äquivalente Verdrängung statt. Bei Zugabe von Kaliumsalzen wird vollständige Verdrängung der H-Ionen erst bei sehr grossem Überschuss von K-Ionen in der Lösung erreicht.

Wir können hier leider auf diese interessante Frage nicht weiter eingehen und hoffen, zu ihr später zurückkommen zu dürfen.

4. Lineare kataphoretische Kurven bei Mastixsolen.

Nachdem wir an Arsentrisulfidsolen bewiesen haben, dass der rasche Abfall der kataphoretischen Geschwindigkeit und des ζ-Potentials mit der Verdrängung von H-Ionen durch andere Kationen eng verbunden ist, schien es uns interessant, diese Gesetzmässigkeit durch Untersuchung solcher Kolloide zu prüfen, deren Elektrolytkoagulation ohne H-Ionenverdrängung verläuft. Hier sollten wir also, nach dem oben Gesagten, einen langsameren und linearen Gang von K.W.G. und ζ mit wachsender Elektrolytkonzentration erwarten.

Als Beispiel eines solchen Systems haben wir Mastixsole gewählt. Es wurde früher[1]) festgestellt, dass bei Koagulation dieser Sole durch Zugabe verschiedener Salze [$BaCl_2$, KCl, Na_2SO_4, $AlCl_3$, $La(NO_3)_2$, $Th(NO_3)_4$] keine Ansäuerung, also keine H-Ionenverdrängung stattfindet, obgleich entsprechende Kationen (La) von den Kolloidteilchen adsorbiert werden.

Kataphoretische Messungen an Mastixsolen stellen bedeutende methodische Schwierigkeiten dar. Die Sole sind leichter als Wasser, bei der Öffnung der Hähne im U-Rohr vermischt sich das leichtere Sol mit der Überschichtungsflüssigkeit, und eine scharfe Grenze ist

[1]) A. J. Rabinowitsch und R. Burstein, Bioch. Z. 182, 110. 1927.

überhaupt nicht zu erhalten. Um dies zu erzielen, schlug MICHAELIS[1]) vor, das Sol mit einer 1%igen Zuckerlösung zu beschweren. Diese Methode ergab nicht allzu befriedigende Resultate: Die K.W.G. sinkt bedeutend, die Einführung eines fremden Stoffes in das Sol kann dessen Eigenschaften in kaum übersehbarer Weise verändern. Deshalb haben wir eine andere Methode gewählt: Die Dichte nicht des Sols, sondern der Überschichtungsflüssigkeit zu ändern, und zwar sie kleiner zu machen durch Zugabe von Äthylalkohol. Auch diese Methode ist nicht einwandfrei, da Mastix in Alkohol löslich ist, und auf der Grenze Sol | Überschichtungsflüssigkeit zweifellos eine Auflösung der Kolloidteilchen stattfinden kann. Die Grenze bleibt aber scharf, es findet keine Diffusion statt und Messungen sind möglich.

Später haben wir eine andere Methode angewendet, welche die Umkehrung derjenigen von MICHAELIS darstellt: Anstatt zum Sol wird Zuckerlösung zur „Überschichtungsflüssigkeit" gegeben. Der Dichteunterschied wird noch grösser als der natürliche, und die Bildung einer scharfen Grenze erleichtert. Dabei bleibt das Sol von Beimengungen frei. Da aber die „Überschichtungsflüssigkeit" jetzt eine bedeutend grössere Dichte als das Sol besitzt, muss sie im U-Rohr unten, das Sol in den beiden Schenkeln oben geschichtet werden. Beide Grenzen sind genügend scharf, besonders diejenige, die nach unten wandert.

Nach den beiden Methoden wurde eine Reihe kataphoretischer Messungen angestellt, bei Zugabe von $BaCl_2$ und $La(NO_3)_3$ zum Sol. Die Gleichheit der Leitfähigkeit von Sol und „Überschichtungsflüssigkeit" wurde in allen Fällen durch Zugabe zur letzteren nötiger Mengen HCl erzielt. Parallel wurden konduktometrische Titrationen entsprechender Sole mit den erwähnten Salzen ausgeführt, die sämtlich einen linearen Gang der Leitfähigkeit ergaben. Dies bestätigte also den früheren Befund: Die Abwesenheit jeder Ansäuerung.

Die Mastixsole wurden nach der früher (loc. cit.) beschriebenen Methode *a* hergestellt: 5 g Kahlbaums „Mastix gepulvert" wurden in 100 cm^3 Äthylalkohol aufgelöst. Zu 5 cm^3 dieser Lösung werden rasch 100 cm^3 bidestilliertes Wasser zugegeben. Das Sol wird durch Papier filtriert.

Als Illustration der Ergebnisse werden hier nur wenige der erhaltenen Daten angeführt (siehe Tabelle 13 und 14 und Fig. 8).

[1]) L. MICHAELIS, Praktikum der physikalischen Chemie, S. 114. 1922.

Tabelle 13.

Änderungen der K.W.G. und ζ von Mastixsol II bei Zugabe von 0·01 norm. $BaCl_2$-Lösung zu 40 cm³ Sol. $V = 195$ Volt.

cm³ $BaCl_2$	Konz. $BaCl_2$	K.W.G. in μ/sec	ζ in Millivolt	Bemerkungen
0	0	3·17	39·7	Überschichtungsflüssigkeit (Ü.F.): *HCl* und Äthylalkohol. Ü.F. oben
0·10	$2{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$	2·87	35·9	
0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	2·68	33·5	
0·80	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$	2·67	33·4	
2·00	$4{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$	1·11	13·3	
4·00	$9{\cdot}10 \cdot 10^{-4}$	0·883	1·10	
0	0	1·74	21·8	Ü.F.: *HCl* und Zucker. Ü.F. unten
0·20	$4{\cdot}99 \cdot 10^{-5}$	1·52	19·0	
0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	1·07	13·4	

Ähnliche Resultate wurden auch bei Zugabe von $La(NO_3)_3$ zu Mastixsol VI nach der zweiten Methode (mit Zucker in der Überschichtungsflüssigkeit) erhalten.

Tabelle 14.

cm³ $La(NO_3)_3$	Konz.	K.W.G.	ζ
0	—	1·31	16·3
0·20	$4{\cdot}99 \cdot 10^{-6}$	1·20	15·0
0·40	$9{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	1·15	14·4
2·00	$4{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$	1·10	13·8

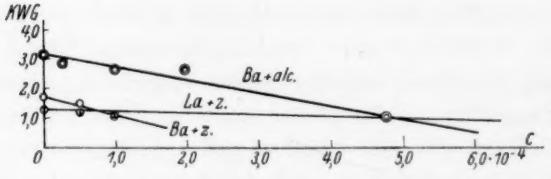


Fig. 8.

Die erhaltenen Daten entsprechen also vollkommen unseren Erwartungen: Der Abfall der K.W.G. und ζ-Potentiale ist sehr langsam und verläuft linear mit wachsender Elektrolytkonzentration im Sol, was dadurch zu erklären ist, dass hier keine Austauschadsorption der Kationen (*Ba* und *La*) gegen freiwerdende *H*-Ionen stattfindet.

Diskussion der Resultate.

5.

Die in dieser Mitteilung angeführten konduktometrischen und kataphoretischen Messungen zeigen, dass bei der Elektrolytkoagulation negativer acidoider Kolloide eine bestimmte Parallelität besteht zwischen der Wasserstoffionenverdrängung von der Oberfläche der Kolloidteilchen durch andere Kationen einerseits und dem Abfall der kataphoretischen Geschwindigkeit (K.W.G.) der Teilchen, die im allgemeinen als Mass für das elektrokinetische ζ-Potential angenommen wird.

Die typische Form der kataphoretischen Kurve (ζ- oder K.W.G.—c-Kurve), die den Zusammenhang der K.W.G. oder ζ von der Konzentration der eingeführten Elektrolyte ausdrückt — wie sie von vielen Autoren und von uns für *Ba*- und (zum Teil) *K*-Salze gefunden wurde —, ein anfangs rascher Abfall der K.W.G. (oder ζ), der mit wachsender Elektrolytkonzentration langsamer wird, um dann linear zu werden, ist sozusagen die Umkehrung der konduktometrischen Titrationskurve mit dem entsprechenden Salz, welche die Wasserstoffionenanreicherung in der intermicellaren Flüssigkeit (deren Ansäuerung) graphisch darstellt.

In dem Gebiet, wo die Wasserstoffionen durch andere Kationen in grosser Menge freigesetzt werden, finden wir einen raschen Abfall von K.W.G. (und ζ). Dies wird bei *Ba*, *Al*, meistens auch bei *K* beobachtet. Ist diese starke Austauschadsorption der Kationen gegen *H*-Ionen, die wir in einer früheren Mitteilung als erste Phase der Elektrolytkoagulation bezeichnet haben, beendet oder sehr schwach geworden, so geht der weitere Abfall der K.W.G. (und ζ) mit der Konzentration (c) sehr langsam und linear vor sich. Dieser Teil der kataphoretischen Kurve entspricht der zweiten Phase der Koagulation.

Dort, wo die beiden Phasen zusammenfallen, wie z. B. bei Zugabe von Aluminiumsalzen zum As_2S_3-Sol, also dort, wo die Koagulation gleich nach Abschluss der Austauschadsorption („Wendepunkt" auf der konduktometrischen Titrationskurve) erfolgt, finden wir keinen linearen Teil auf der kataphoretischen Kurve.

In einigen Fällen konnte der Zusammenhang zwischen raschem Abfall der K.W.G. (und ζ) und *H*-Ionenverdrängung nicht geprüft werden, nämlich dort, wo der abnorme Gang der kataphoretischen (ζ—c)-Kurve (Beschleunigung mit wachsendem c) beobachtet wird:

An einigen As_2S_3-Solen mit KCl und Neufuchsin. Auf den konduktometrischen Kurven ist von diesem abnormen Gang nichts zu merken.

Besonders wichtig für die Prüfung des oben genannten Zusammenhanges scheinen uns solche Fälle, wo die Koagulation und Kationenadsorption durch acidoide Sole von keiner Wasserstoffionenverdrängung begleitet wird. Dies wird durch Strychninnitrat an As_2S_3-Solen und *Ba*- und *La*-Salzen an Mastixsolen illustriert. Hier beobachten wir tatsächlich einen sehr langsamen und fast linearen Abfall der K.W.G. (und ζ) mit wachsender Elektrolytkonzentration.

Diese linearen Kurven gelten also als Gegenstück zu denjenigen typischen, ungefähr logarithmisch verlaufenden Kurven, die mit *H*-Ionenverdrängung durch andere Kationen verbunden sind.

Die oben angeführten Resultate zeigen, dass diese *H*-Ionenverdrängung und Austauschadsorption für den Abfall der kataphoretischen Geschwindigkeit und des ζ-Potentials eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Daraus ist zu schliessen, dass die rein elektrostatische Theorie der Koagulation in ihrer äussersten Form, wie sie von H. MÜLLER[1]) entwickelt wurde, gerade für den Fall, an welchem er sie der quantitativen Prüfung unterzogen hat, nämlich für Arsentrisulfidsole, nicht richtig sein kann. Bei MÜLLER wird der Abfall von ζ ausschliesslich durch Zusammenziehen der Doppelschicht unter der Wirkung der sich in der Lösung anhäufenden Kationen bei konstanter Ladung der Teilchen hervorgebracht. Er scheint die Wichtigkeit der Ionenadsorption zur Erklärung mancher Erscheinungen (Umladung, anfängliche Beschleunigung der Teilchen bei Elektrolytzugabe) anzunehmen, zieht sie aber zum Ausbau seiner quantitativen Theorie nicht in Betracht.

Nach den Befunden der vorliegenden Arbeit ist der grösste Teil des ζ-Potentialabfalls durch die *H*-Ionenverdrängung bei der Kationenadsorption bestimmt. Bleibt letztere aus, wie z. B. an Mastixsolen, so fällt ζ sehr langsam und linear ab. Der ganze Koagulationsprozess entspricht in diesen Fällen der zweiten Phase der Koagulation bei As_2S_3-Solen. Die beiden Phasen der Koagulation werden auf der typischen, völlig entwickelten (wie bei *Ba* an As_2S_3-Solen) kataphoretischen Kurve ebenso klar ausgesprochen, wie auf der typischen konduktometrischen Kurve. Die erste Phase besteht in der Austauschadsorption mit *H*-Ionenverdrängung, die zweite ist weniger er-

[1]) H. MÜLLER, Kolloch. Beih. **26**, 274. 1928.

forscht. Sie kann möglich den von MÜLLER angenommenen Mechanismus haben, nämlich Zusammenziehen der Ionendoppelschicht bei konstanter Ladung der Teilchen.

Stärker potentialerniedrigend wirkt aber der Umtausch der Ionen in der nächsten Umgebung der Kolloidteilchen, im „HELMHOLTZschen" Teil der äusseren Belegung der Doppelschicht, wie dieser in der Theorie von O. STERN[1]) angenommen wird.

Bei den vielwertigen Ionen genügt der Ionenumtausch, um das ζ-Potential auf den kritischen Wert zu erniedrigen. Bei den ein- und zweiwertigen wird der kritische Wert in dieser ersten Phase nicht erreicht. Dazu müssen die sich in der Lösung anreichernden Ionen ihre elektrostatische Wirkung auf die äusseren Teile der Doppelschicht ausüben. Diese zweite Phase entspricht dem linearen Teil der kataphoretischen (und konduktometrischen) Kurve; in manchen Fällen (Mastix, As_2S_3 und Strychnin) tritt sie allein hervor.

Jedenfalls darf die grosse ζ-potentialerniedrigende Wirkung des Ionenaustausches in der künftigen vollständigen Theorie der Elektrolytkoagulation nicht übersehen werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden parallel konduktometrische Titrationen und kataphoretische Messungen an As_2S_3-Solen bei Zugabe verschiedener Elektrolyte ausgeführt.

2. Bei Zugabe von *Ba*- und (meistens) *K*-Salzen haben die kataphoretischen ζ—c-Kurven die charakteristische, ungefähr logarithmische Form: Anfangs fällt die K.W.G. (und ζ) rasch ab, dann langsamer und fast linear.

3. Der Übergang vom logarithmisch gekrümmten zum linearen Teil der ζ—c-Kurve liegt bei derselben Konzentration, wo auch die konduktometrische Kurve linear wird, wo also die Austauschadsorption und *H*-Ionenverdrängung durch Kationen zu Ende kommt.

4. Dort, wo die Koagulation gleich nach beendeter Austauschadsorption, also in einer Phase stattfindet, wird kein linearer Teil der kataphoretischen Kurve beobachtet (*Al*-Salze an As_2S_3-Solen).

5. An sauren As_2S_3-Solen wurde der von POWIS, KRUYT u. a. gefundene anomale Gang der kataphoretischen Kurve (nach oben) bei *KCl*-Zugabe beobachtet. Die möglichen Gründe dieser Erscheinung werden kurz erörtert.

[1]) O. STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924.

6. Dort, wo keine H-Ionenverdrängung durch Kationen stattfindet (As_2S_3-Sol und Strychninnitrat) wurde von BRIGGS und von uns ein linearer Gang der kataphoretischen Kurve gefunden, der dem zweiten Teil der typischen Kurve (zweite Phase der Koagulation) entspricht.

7. Dieser lineare Gang der $\zeta - c$-Kurven ist für die Elektrolytkoagulation von Mastixsolen typisch, wo, wie früher gezeigt, keine H-Ionenverdrängung durch adsorbierte Kationen stattfindet. Es werden zwei Methoden zur Messung der K.W.G. von Solen des Mastixtypus angegeben.

8. Es wird die ausschlaggebende Rolle der H-Ionenverdrängung (Austauschadsorption) bei der Elektrolytkoagulation acidoider Sole unterstrichen, die den grössten Teil des Abfalls des ζ-Potentials bestimmt.

Moskau, KARPOW-Institut f. Chemie, Kolloidchem. Laboratorium.

Stabilität des elementaren Schaumes[1]).

Von

D. Talmud und S. Suchowolskaja.

(Mit 22 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 30.)

Es wird eine Theorie der Stabilität des Elementarschaumes vorgeschlagen, der entweder durch eine mit unlöslichen Häutchen oberflächenaktiver Substanzen bedeckten wässerigen Oberfläche, durch wässerige Lösungen oberflächenaktiver Substanzen oder durch wässerige Lösungen von Elektrolyten gebildet wird. Ferner werden Versuche beschrieben, welche die Theorie bestätigen und der Einfluss der Verdampfung auf die Stabilität des Elementarschaumes untersuchen.

Ungefähr vor einem Jahre lenkte Prof. A. N. FRUMKIN in liebenswürdiger Weise unsere Aufmerksamkeit darauf, dass für den Ausbau einer Theorie der Schaumstabilität es von ganz besonderer Wichtigkeit sei, das bedeutungsvolle Experiment von HARDY theoretisch zu untersuchen, welcher die Stabilität der Luftblasen an der mit einem unlöslichen Oleinsäurehäutchen „verunreinigten" Wasseroberfläche prüfte. Dies regte uns an, folgende Untersuchungen anzustellen.

1. Einführung.

Bis jetzt galt es als allgemein anerkannt, dass einen mehr oder weniger stabilen Schaum nur solche wässerige Lösungen oberflächenaktiver Substanzen bilden können, die neben der geringen Oberflächenspannung auch einen geringen Dampfdruck besitzen. Ein besonders stabiler Schaum wird noch in dem Falle erhalten, dass die oberflächenaktive Substanz ein viscoses amorph-festes Oberflächenhäutchen bildet, wie es bei kolloiden oder halbkolloiden Lösungen, wie bei Seife, Saponin, vielen Eiweissen usw. der Fall ist. Zu diesen wesentlichen theoretischen Vorstellungen über die Bedingungen der Schaumbildung, die von PLATEAU[2]), QUINCKE[3]), GIBBS[4]), RAMSDEN[5]) und METCALF[6]) ausgesprochen wurden, fügte BARTSCH[7]) noch eine funda-

[1]) Unter elementarem Schaum verstehen wir ein einzelnes Element des Schaumes, d. h. eine einzelne Gasblase an der Flüssigkeitsoberfläche. [2]) PLATEAU, Statique des liquides II, S. 41. 1873. [3]) QUINCKE, Wied. Ann. **35**, 589. 1888. [4]) GIBBS, Thermodynamische Studien S. 351. Leipzig 1892. [5]) RAMSDEN, Z. physikal. Ch. **47**, 336. 1904. [6]) METCALF, Z. physikal. Ch. **52**, 1. 1905. [7]) BARTSCH, Kolloch. Beih. **20**, 1. 1924.

mentale Bedingung hinzu, welche er in folgender Weise formuliert: „... Lösungen oberflächenaktiver Substanzen schäumen um so besser, je steiler der Konzentrationsabfall zwischen der GIBBSschen Schicht und der Lösung ist und je heterogener diese Schicht ist[1])."

Diesen Schluss zog BARTSCH aus zahlreichen experimentellen Beobachtungen am „Makroschaum", erhalten beim Schütteln der entsprechenden Lösungen in geschlossenem Glaszylinder [folglich beim Schütteln mit Luft, die mit den Dämpfen derselben Lösung gesättigt war — also unter Bedingungen, welche die Verdampfung der Schaumblasenwände ausschlossen[2])].

W. HARDY[3]) kam ebenfalls zu dem Schluss, dass die Stabilität der einzelnen Blase ihr Maximum vor der Bildung der gesättigten

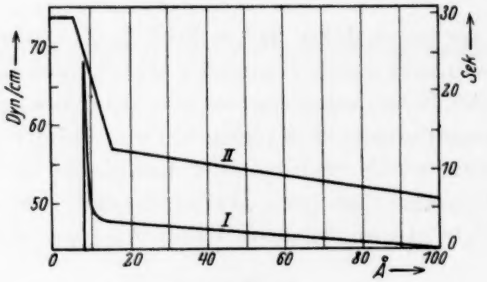


Fig. 1.

Adsorptionsschicht der oberflächenaktiven Substanz erreicht. Wenn er auf die Wasseroberfläche Oleinsäurehäutchen verschiedener Dicke auftrug und unter dem Wasser Luftblasen erzeugte, beobachtete HARDY folgendes: Im Falle reinen Wassers und eines Wassers, an dessen Oberfläche sich ein Oleinsäurehäutchen von der Dicke bis ungefähr 8 Å befindet, platzt die Blase nach Erreichen der Oberfläche momentan. Dann folgt nach einer verschwindend kleinen Vergrösserung der Häutchendicke plötzlich ein Gebiet grosser Stabilität der Blase. Die Blase springt nach Erreichen der Oberfläche während eines Zeitraums von fast 25 Sekunden nicht (Fig. 1, Kurve *I*). Eine weitere Steigerung der Häutchendicke führt zu einem erneuten starken Abfall der Stabilität der Luftblase. Das mehrfach molekulare Häutchen (ungefähr

[1]) BARTSCH, loc. cit., S. 20. [2]) Über den Einfluss der Verdampfung auf die Stabilität der Blasen siehe weiter unten. [3]) W. HARDY, J. chem. Soc. London **127**, 1. 1925.

neun Molekülschichten) hält das Bläschen ebensowenig „zurück", wie die Oberfläche des reinen Wassers. Gleichzeitig führt HARDY die Kurve der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Wasser—Luft beim Auftragen von Oleinsäurehäutchen an (Fig. 1, Kurve *II*). Anfangs, bis die Häutchendicke eine Dicke von ungefähr 6 Å erreicht, bleibt die Oberflächenspannung gleich derjenigen des reinen Wassers. Dieses Stadium entspricht scheinbar dem Häutchen, welches aus noch nicht — in bezug auf die Wasseroberfläche — orientierten Oleinsäuremolekülen besteht. Bei einer Dicke des Häutchens von 6 Å, wo die gesamte Oberfläche scheinbar von unorientierten, horizontal liegenden Molekülen besetzt ist, ruft eine weitere Zugabe von Oleinsäure eine allmähliche Orientierung der Moleküle derselben hervor. Im Zusammenhang hiermit beginnt auch die Oberflächenspannung des Wassers zu fallen. Bei einer Häutchendicke von ungefähr 19 Å sind, entsprechend der Länge der Oleinsäuremoleküle, sämtliche Moleküle senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert (gesättigte Adsorptionsschicht). Die Oberflächenspannung erreicht in diesem Gebiet ihr Minimum, und ein weiteres Hinzufügen von Oleinsäure ruft nun mehr eine fast unmerkliche Verminderung der Oberflächenspannung hervor.

Zur Aufklärung der Vorgänge, die zur Veränderung der Bläschenstabilität führen, haben wir eine Reihe systematischer Versuche angestellt. Eine theoretische Deutung dieser Versuche wird weiter unten vorgeschlagen.

2. Experimenteller Teil.

A. Versuche mit unlöslichen oberflächenaktiven Substanzen.

Die Versuche wurden in einer Glasküvette ($12{\cdot}4 \times 15{\cdot}2 \times 4$ cm) ausgeführt, deren Wanddicke 4 mm betrug. Die oberen Ränder der Küvette waren geschliffen und wurden vor dem Versuch mit Paraffin bedeckt, indem die Ränder mit einer verdünnten Lösung von Paraffin in Petroläther bestrichen wurden. Dann wurde in die mit Lauge und Chromgemisch sorgfältig gereinigte Küvette bis zum oberen Rande reines Wasser gefüllt, dessen Oberfläche durch Abstreifen des Wasserüberschusses mit einer paraffinierten Glasplatte wiederholt gereinigt wurde. Dann wurde in die Küvette eine gebogene, dickwandige Kapillarröhre mit ausgezogenem Ende getaucht. Das Ende der Kapillare befand sich in einem Abstand von 2 cm von der Wasseroberfläche. Aus einem grösseren Gefäss mit Überdruck wurde die Luft mit Hilfe eines Mikrohahnes gleichmässig durch die Kapillarröhre geleitet (Kapillardurchmesser = 0·07 cm). Die ausgetretene Luftblase hatte einen

Durchmesser von ungefähr 1·5 mm. Nachdem die Blase die Oberfläche berührte (was momentan erfolgt), wurde die Existenzdauer der Blase mit einem Sekundenzeiger (bis zu $^1/_5$ Sekunde) gemessen.

An der gereinigten Wasseroberfläche platzt die Blase anfangs momentan. Nach 20 bis 30 Minuten wird die Wasseroberfläche durch die Laboratoriumsluft verunreinigt. Dies äussert sich in folgender Weise. Wenn an die entgegengesetzten Ränder der Küvette eine paraffinierte Platte angelegt und diese langsam bewegt wird, so wird das Oberflächenhäutchen zusammengedrückt und bei einem gewissen Zusammendrücken des Häutchens die Stabilität der Blase messbar. Die Oberfläche des Wassers in der Küvette betrug 188 cm^2. Durch Zusammendrücken des Oberflächenhäutchens konnte ihre Fläche bis zu 6 cm^2 verkleinert werden. Diese Methode stellt ein gutes Reagens auf die Reinheit der Wasseroberfläche dar. Verschwindende Verunreinigungen in Form von Staub oder von geringsten Mengen löslicher Substanzen rufen eine merkliche Stabilisierung der Blase hervor. In dieser Weise wurde die Reinheit des Paraffins und des Petroläthers (welcher immer über metallischem Natrium destilliert wurde) geprüft.

Das unlösliche Häutchen der oberflächenaktiven Substanz wurde in folgender Weise aufgetragen. Eine gewogene Menge (ungefähr 50 mg) der entsprechenden Substanz wurde in einem bestimmten Volumen chemisch reinen Petroläthers (200 bis 500 cm^3) oder Pentans (Kahlbaum „zur Analyse") gelöst. Mit Hilfe einer Mikropipette wurde auf die gereinigte Wasseroberfläche 0·025 bis 0·1 cm^3 der Lösung aufgetragen. Der Petroläther verdampft dabei rasch (ungefähr in 0·5 Minuten). Durch allmähliches Zusammendrücken der Schicht (gemessen an der Länge der Plattenverschiebung) und durch Messung der Stabilität der durchgelassenen Blasen wurde die Abhängigkeit der Stabilität der Blase von der Schichtdicke gemessen. Für jede Lage der Platte, welche die Schicht zusammendrückte, wurde die Existenzdauer von 20 Blasen bestimmt. In der Kurve wurden die Mittelwerte aufgetragen. Beim Aufziehen der Schicht erhält man meistens reversible Werte der Blasenstabilität. Die Schwankungen der Lebensdauer der Blasen bei ein und derselben Schichtdicke betrugen selten über 0·5 bis 1 Sekunde.

Bei rascher Aufeinanderfolge der Blasen fällt ihre Stabilität, als ob das Häutchen nach dem Zerreissen sich nicht entsprechend rasch zusammendrücken könnte. Daher muss entweder das Ende der

Kapillarröhre (durch Drehung derselben) verstellt oder nach Durchlassen einer jeden Blase 1 bis 2 Minuten gewartet werden.

Die Versuche wurden mit folgenden Häutchen unlöslicher oberflächenaktiver Substanzen angestellt: Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure, Cetylalkohol und oleinsaures Äthyl.

Die absoluten Werte für die Lage des Maximums der Blasenstabilität hängen in hohem Mass von den schwer reproduzierbaren Besonderheiten der Qualität des destillierten Wassers, auch scheinbar von dem Gehalt des Wassers an Kohlensäure und Staub ab, was der Gegenstand weiterer Untersuchungen ist. Daher fielen die Maxima für verschiedene unlösliche Substanzen mit Wasser verschiedener Qualität oft zusammen. Eine Ausnahme bildet nur das oleinsaure Äthyl, für welches das Maximum in ein und demselben Gebiet liegt. Die Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

1. Palmitinsäure.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm^2	Mittlere Stabilität der Blase in Sek.
0·0–3·06	0·0
3·06	3·4
3·16	3·3
3·25	3·15
3·4	2·33
3·7	1·5
4·2	0·8
4·9	0·6
5·4	0·5
7·9	0·0

Um eine Vorstellung über den Grad der Reproduzierbarkeit zu geben, führen wir eine Messungsreihe an.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm^2	Stabilität in Sekunden
0·0—3·06	0·0
3·06	3·4
3·16	3·3
3·25	3·15
3·4	2·33
3·7	1·5
4·2	0·8
4·9	0·6
5·4	0·5
7·9	0·0

Um eine Vorstellung über die Reproduzierbarkeit der Stabilitätsmessungen an Blasen bei ein und derselben Schichtdicke zu geben, führen wir 20 Messungen für die Schichtdicke $0{\cdot}314 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm² an: 4, 4, 3, 3, 3, 4, 4, 3, 3, 3, 2, 3, 4, 5, 4, 4, 4, 3, 3 und 2, Mittel 3·4.

2. Stearinsäure.

Versuch 1.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–5·08	0·0
5·08	3·5
5·5	1·4
5·8	1·0
7·7	0·0

Versuch 2.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–5·1	0·0
5·1	3·9
5·7	1·0
8·9	0·0

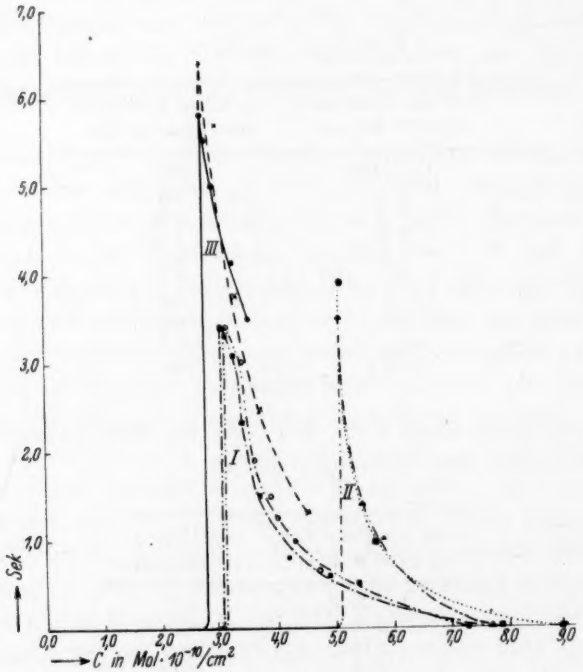


Fig. 2. *I* Palmitinsäure. *II* Stearinsäure. *III* Oleinsäure.

In Fig. 2 sind die entsprechenden Kurven für Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure dargestellt.

3. Oleinsäure.

Versuch 1.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–2·73	0·0
2·73	5·95
2·8	5·6
2·93	5·0
3·24	4·2
3·5	3·5

Versuch 2.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–2·73	0·0
2·73	6·4
3·0	5·7
3·3	3·75
3·7	2·45
4·5	1·3

4. Cetylalkohol.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–6·4	0·0
6·4	2·3
6·75	1·6
7·09	1·0
7·65	0·5
8·0	0·2

5. Oleinsaures Äthyl.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden	Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–0·59	0·0	2·12	6·3
0·59	1·2	2·71	3·5
0·65	1·9	3·3	2·0
0·89	8·9	4·84	1·5
1·42	8·7	5·55	1·0
1·77	7·5	6·19	0·8

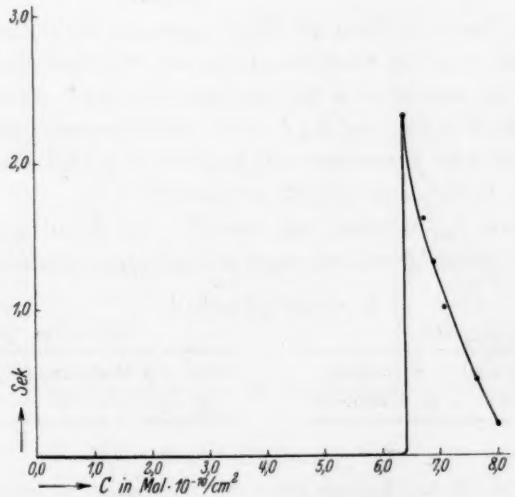


Fig. 3. Cetylalkohol.

In der Fig. 3 ist die Kurve der Blasenstabilität in Abhängigkeit von der Dicke der Cetylalkoholschicht und in Fig. 4 in Abhängigkeit von der Dicke der oleinsauren Äthylschicht dargestellt.

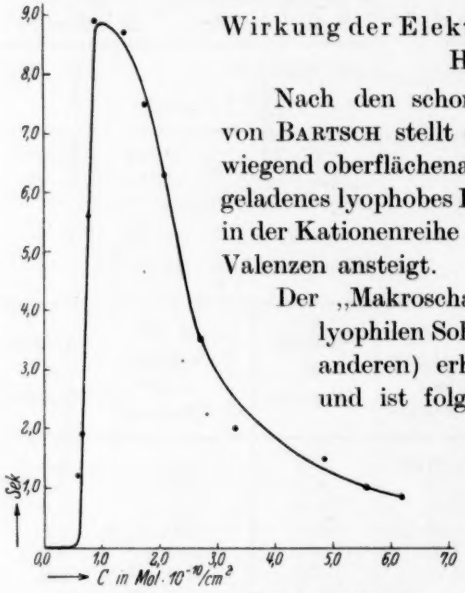


Fig. 4. Oleinsaures Äthyl auf Wasser.

Wirkung der Elektrolyte auf die unlöslichen Häutchen.

Nach den schon erwähnten Untersuchungen von BARTSCH stellt der „Makroschaum" von vorwiegend oberflächenaktiven Substanzen ein negativ geladenes lyophobes Kolloid dar, dessen Koagulation in der Kationenreihe entsprechend der Zunahme der Valenzen ansteigt.

Der „Makroschaum", welcher mit Hilfe von lyophilen Solen (wie Saponin, Eiweissen und anderen) erhalten wird, erscheint lyophil und ist folglich gegen Elektrolyte wenig empfindlich. Es war uns bei dem untersuchten Elementarschaum ebenfalls von grossem Interesse, die Wirkung der Elektrolyte auf die Stabilität der einzelnen Blase klarzustellen.

Zu diesem Zweck stellten wir Messungen der Stabilität von Blasen in Abhängigkeit von der Häutchendicke von Cetylalkohol und oleinsaurem Äthyl an, welche sich in Lösungen von HCl, $CaCl_2$ und $AlCl_3$ einerseits und KCl, K_2SO_4 und $K_3[Fe(CN)_6]$ andererseits bilden. Ausserdem wurden ähnliche Messungen mit Häutchen, gebildet auf Lösungen von HCl oder H_2SO_4 und $NaOH$, angestellt.

Die Methode der Messung war dieselbe, wie die oben dargestellte. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in folgenden Tabellen dargestellt.

6. Cetylalkohol.

0·04 norm. KCl.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–6·47	0·0
6·47	2·0
6·8	1·5
7·36	1·0
8·24	0·3

0·02 norm. $CaCl_2$.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–6·44	0·0
6·44	1·7
6·8	1·5
7·4	1·2
8·56	0·3

0·01 norm. $AlCl_3$.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–6·46	0·0
6·46	1·9
7·07	1·82
7·59	1·0
8·4	0·3

0·12 norm. K_2SO_4.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–6·5	0·0
6·5	2·3
7·54	1·76
7·85	0·9
8·24	0·3

0·02 norm. $K_3[Fe(CN)_6]$.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–6·29	0·0
6·29	1·7
6·87	1·3
7·31	1·0
7·93	0·3

0·02 norm. HCl.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–6·3	0·0
6·37	1·5
6·88	1·0
7·69	0·6
8·32	0·2

0·02 norm. $NaOH$.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0–6·44	0·0
6·44	2·3
7·05	1·7
7·77	9·5
8·63	0·2

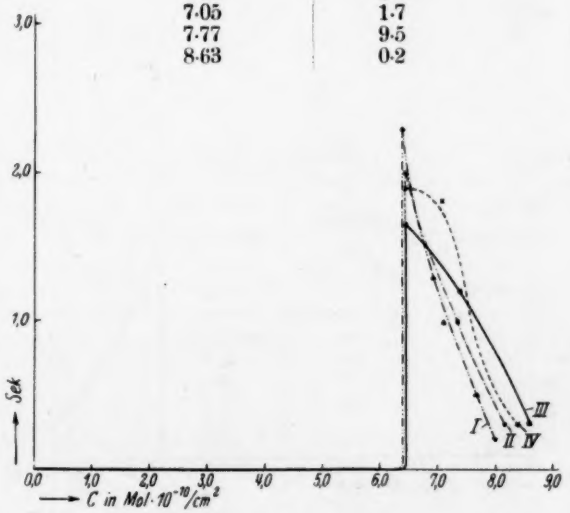


Fig. 5.

I Cetylalkohol auf Wasser. *III* Cetylalkohol auf 0·02 norm. $CaCl_2$.
II „ „ 0·04 norm. KCl. *IV* „ „ 0·01 norm. $AlCl_3$.

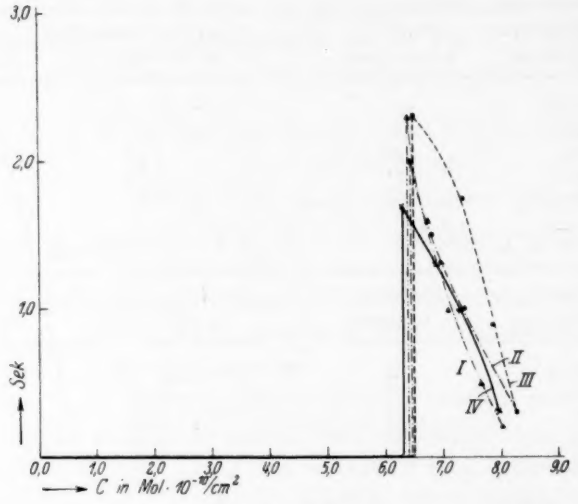


Fig. 6.

I Cetylalkohol auf Wasser. *III* Cetylalkohol auf 0·02 norm. K_2SO_4.
II „ „ 0·04 norm. *KCl*. *IV* „ „ 0·02 norm. K_2FeCy_6.

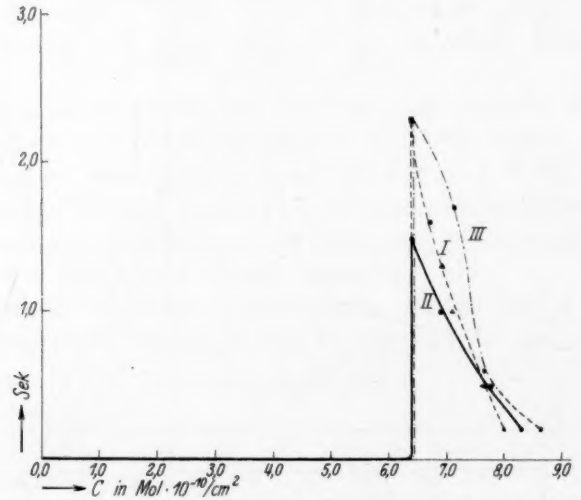


Fig. 7.

I Cetylalkohol auf Wasser. *II* Cetylalkohol auf 0·02 norm. *HCl*.
III Cetylalkohol auf 0·02 norm. *NaOH*.

In der Fig. 5 sind die Kurven der Stabilität für die Kationenreihe, in Fig. 6 für die Anionenreihe, in Fig. 7 für *HCl* und *NaOH* dargestellt.

Aus allen diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass der Elementarschaum aus Cetylalkohol gegenüber Elektrolyten unempfindlich ist, und damit ist auch der lyophile Charakter der Einzelblase gezeigt.

7. Oleinsaures Äthyl.

0·04 norm. *KCl*.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0—0·18	0·0
0·18	1·8
0·25	3·3
0·35	5·4
0·63	8·3
1·48	5·1
2·07	4·0
2·83	2·2
5·66	1·0

0·02 norm. $CaCl_2$.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0—0·44	0·0
0·44	0·5
0·55	1·8
0·71	5·9
1·18	4·5
1·77	3·7
2·36	2·0
3·89	1·0
5·9	0·8

0·01 norm. $AlCl_3$.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0—0·59	0·0
0·59	1·2
0·65	2·2
0·71	4·2
0·88	5·0
1·12	4·4
1·48	3·5
2·07	2·9
2·71	2·2
3·42	1·5
7·08	0·5

0·01 norm. $K_3[Fe(CN)_6]$.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0—0·51	0·0
0·51	0·5
0·56	2·9
0·77	4·5
0·88	5·0
1·18	4·0
1·77	3·1
2·71	1·64
4·03	1·0
6·78	0·5

0·0001 norm. *HCl*.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0—0·59	0·0
0·59	1·4
0·65	2·7
0·71	4·0
0·77	7·4
0·88	8·1
1·18	6·3
1·6	5·5
2·48	2·6
3·78	1·5
5·9	1·0
7·08	0·5

1·0 norm. *HCl*.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0—0·5	0·0
0·5	2·6
0·55	3·9
0·83	4·0
0·88	4·5
1·06	3·8
1·24	3·4
1·47	3·5
1·71	2·7
2·3	1·5
3·54	1·0
4·37	0·8
6·02	0·5

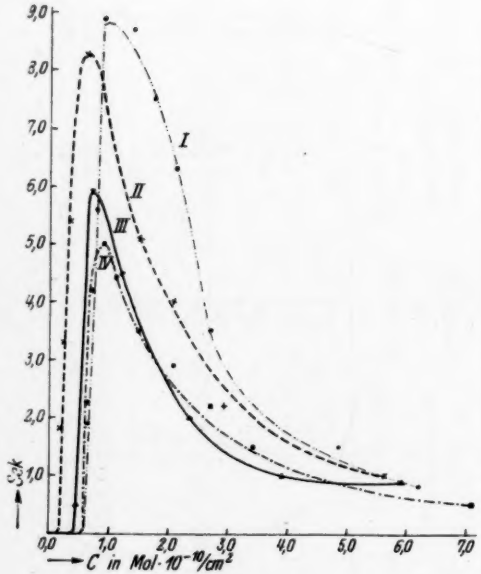


Fig. 8.

I Oleinsaures Äthyl auf Wasser.
II „ „ „ 0·04 norm. KCl.
III „ „ „ 0·02 norm. $CaCl_2$.
IV „ „ „ 0·01 norm. $AlCl_3$.

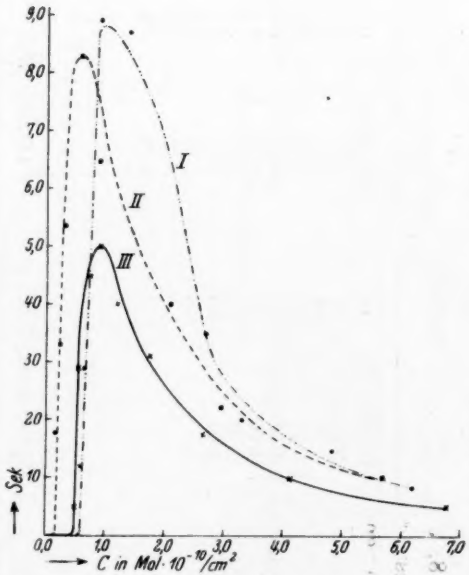


Fig. 9.

I Oleinsaures Äthyl auf Wasser.
II „ „ „ 0·04 norm. KCl
III „ „ „ 0·01 norm. $K_3[Fe(CN)_6]$.

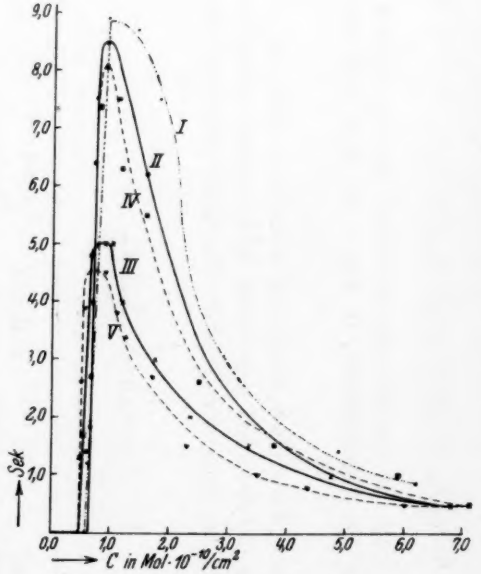


Fig. 10.

I Oleinsaures Äthyl auf Wasser.
II „ „ „ 0·001 norm. H_2SO_4.
III „ „ „ 0·2 norm. H_2SO_4.
IV „ „ „ 0·001 norm. HCl.
V „ „ „ 1·0 norm. HCl.

0·0001 norm. H_2SO_4.		0·2 norm. H_2SO_4.	
Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden	Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Stabilität in Sekunden
0·0—0·65	0·0	0·0 - 0·47	0·0
0·65	1·8	0·47	1·3
0·71	6·4	0·53	1·7
0·77	7·5	0·65	4·8
0·89	8·5	0·73	5·0
1·1	7·5	0·88	5·0
1·59	6·2	1·0	5·0
2·48	3·3	1·18	4·0
4·25	1·3	1·77	3·0
5·0	0·85	2·36	2·0
6·5	0·5	3·34	1·5
		4·72	1·0
		6·79	0·5

In den Fig. 9 und 10 sind die entsprechenden Kurven dargestellt. Alle diese Messungen lassen es ebenfalls als begründet erscheinen, den Elementarschaum, der mit oleinsaurem Äthyl erhalten wird, als lyophil zu betrachten.

Es muss noch erwähnt werden, dass wir uns bei der Wahl der Elektrolytkonzentration nach folgendem richteten. Die Elektrolyte selbst stabilisieren den Elementarschaum in bedeutendem Mass. Dabei waren die Konzentrationen, die wir für unsere Versuche wählten, so bemessen, dass sie ohne Zufügung des oberflächenaktiven Häutchens gerade noch keine Stabilisierung des Elementarschaumes hervorriefen.

B. Versuche mit löslichen oberflächenaktiven Substanzen.

Prof. P. Rehbinder teilte uns in liebenswürdiger Weise die Ergebnisse seiner Messungen mit, die er in Gemeinschaft mit S. Wenström im Sommer 1929 zur Bestimmung der „Lebensdauer" der

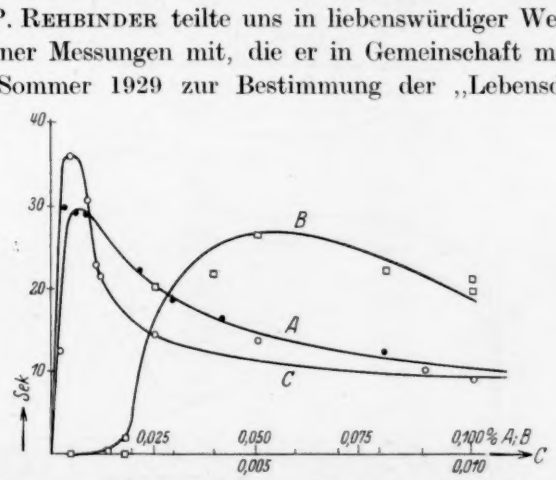


Fig. 11. *A* Kristallviolette. *B* Jodeosin. *C* Nachtblau.

Blasen an der Oberfläche oberflächenaktiver Lösungen (einiger Farbstoffe, Amylalkohol und Saponin), welche bei verschiedener hinreichend kleiner Konzentration an der Wasseroberfläche Adsorptionsschichten von verschiedenem Sättigungsgrad bildeten, anstellte. Die Kurve der Stabilisierung der Luftblase durch die Adsorptionsschicht der oberflächenaktiven Substanz hatte im allgemeinen dieselbe Form wie die oben angeführte, nur war das Maximum bedeutend flacher.

Wir untersuchten weiter im Zusammenhang mit unseren theoretischen Vorstellungen die Stabilität des Elementarschaumes, welcher sich in Lösungen von Heptyl- und Octylsäure, sowie in Anilinlösungen bildete.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse für Heptyl- und Octylsäure, und in Fig. 12 sind die entsprechenden Kurven dargestellt.

8. Heptylsäure.

Konzentration in Teilen der gesättigten Lösung	Stabilität in Sekunden
0·02	7·9
0·1	11·2
0·2	—
0·3	16·3
0·4	16·2
0·5	15·5
0·6	16·3
0·7	17·7
0·8	18·6
0·9	13·9
1·0	9·9

9. Octylsäure.

Konzentration in Teilen der gesättigten Lösung	Stabilität in Sekunden
0·02	11·8
0·1	15·4
0·2	16·7
0·3	18·1
0·4	18·1
0·5	17·4
0·6	19·1
0·7	22·8
0·8	23·5
0·9	20·8
1·0	18·6

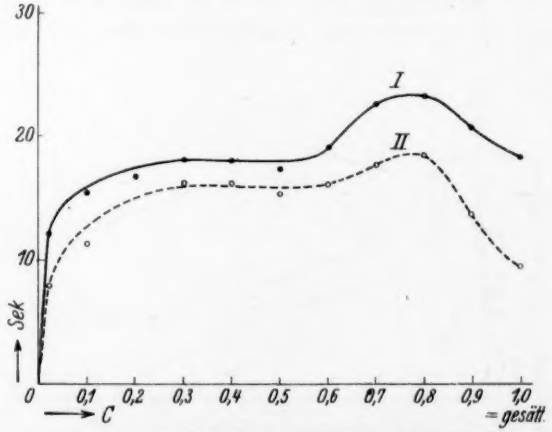


Fig. 12. *I* Octylsäure. *II* Heptylsäure.

Im theoretischen Teil wird gezeigt, dass auch für den Fall löslicher oberflächenaktiver Substanzen alle unsere Überlegungen zu Recht bestehen.

Es ist noch interessant zu erwähnen, dass es theoretisch wahrscheinlich ein Fall erscheint, dass das Stabilitätsmaximum des Elementarschaumes in einem der gesättigten Adsorptionsschicht sehr nahe liegenden Gebiet auftreten wird. Ein ähnlicher Fall wurde von uns beim Anilin beobachtet. Nach den Messungen von W. Polin[1]), ausgeführt im Laboratorium von Rehbinder, stehen die Achsenlänge des Anilinmoleküls ($5{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm) und der Querschnitt der von demselben eingenommenen maximalen Fläche ($28{\cdot}4 \cdot 10^{-16}$ cm^2) einander äusserst nahe. Daher enthalten die von horizontal liegenden Molekülen und von vertikal liegenden Molekülen gebildeten Adsorptionsschichten fast die gleiche Anzahl von Molekülen. Daher fällt auch das Gebiet der maximalen Hydratation der Anilinmoleküle, welche mit der maximalen Festigkeit der Oberflächenschicht und der maximalen Stabilität des Elementarschaumes einhergeht, ebenfalls fast mit dem Gebiet zusammen, in welchem die Adsorptionsschicht nahe der Sättigung ist. Die Versuchsergebnisse bestätigen dies.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen angeführt. In Fig. 13 ist die entsprechende Kurve dargestellt. Wir sehen, dass das Maximum der Stabilität des Elementarschaumes bei einer Anilinkonzentration (0·24 Mol) liegt, welche einer der gesättigten

10. Anilin.

Konzentration C in Mol/Liter	Stabilität in Sekunden
0·03	2·7
0·09	10·4
0·12	13·4
0·15	14·8
0·18	15·8
0·21	17·6
0·24	18·6
0·27	17·2
0·30	15·2
0·33	11·4
0·36	7·6
0·39	1·2

[1]) W. Polin, Wiss. Arb. d. Ind. Pädagog. Inst., Phys.-Math. Serie Nr. 6 (russisch). Moskau 1929. Siehe auch Rehbinder und Taubmann, Z. physikal. Ch. (A) 147, 188. 1930.

Schicht entsprechenden Konzentration (nach Angaben von POLIN wird die Adsorptionsgrenze $\Gamma_\infty = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm² ungefähr bei 0·3 Mol erreicht) sehr nahe steht.

Die Versuche mit sämtlichen Lösungen oberflächenaktiver Substanzen wurden in folgender Weise ausgeführt. In die Küvette wurde eine Lösung von bestimmter Konzentration bis zum oberen Rand so eingefüllt, dass das Niveau über den Rändern hervortrat. Der Flüssigkeitsüberschuss wurde mit einer Glasplatte abgestrichen. Zur Herstellung einer reinen Oberfläche wurde diese Operation mehrmals

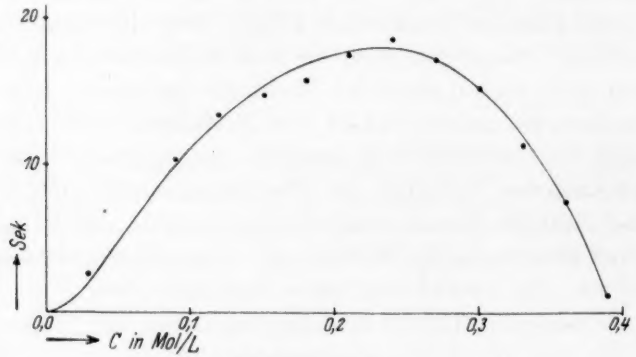


Fig. 13. Anilin.

wiederholt. Dann wurde in die Küvette die nach oben umgebogene und ausgezogene Kapillarröhre eingetaucht, aus welcher die Blasen in genau derselben Weise ausgetrieben wurden, wie im Falle der unlöslichen oberflächenaktiven Substanzen.

Wirkung der Elektrolyte auf die löslichen Häutchen.

Des weiteren versuchten wir am Beispiel des Äthylalkohols den Charakter der Elektrolytwirkung auf den Elementarschaum, welcher sich in löslicher oberflächenaktiver Substanz bildet, klarzulegen.

Die entsprechenden Angaben sind in der folgenden Tabelle angeführt.

In den Fig. 14, 15 und 16 sind die entsprechenden Kurven dargestellt.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen die Unempfindlichkeit des mit Äthylalkohol gebildeten Elementarschaumes gegenüber Elektrolyten und folglich sein lyophiler Charakter.

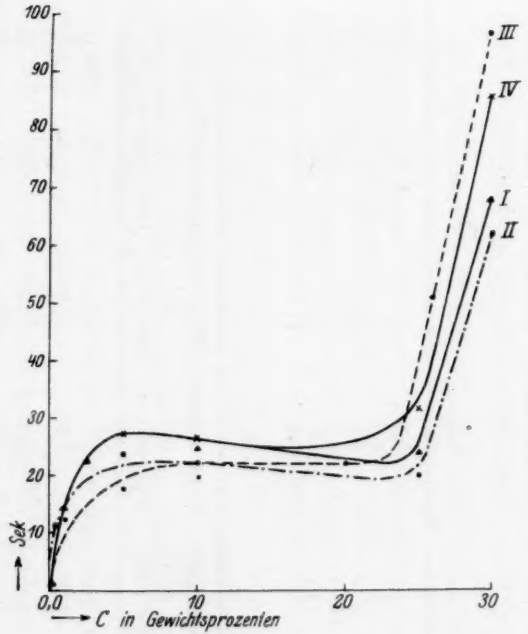


Fig. 14.

I Äthylalkohol in Wasser.
II „ „ 0·04 norm. *KCl*.
III „ „ 0·02 „ $CaCl_2$.
IV „ „ 0·01 „ $AlCl_3$.

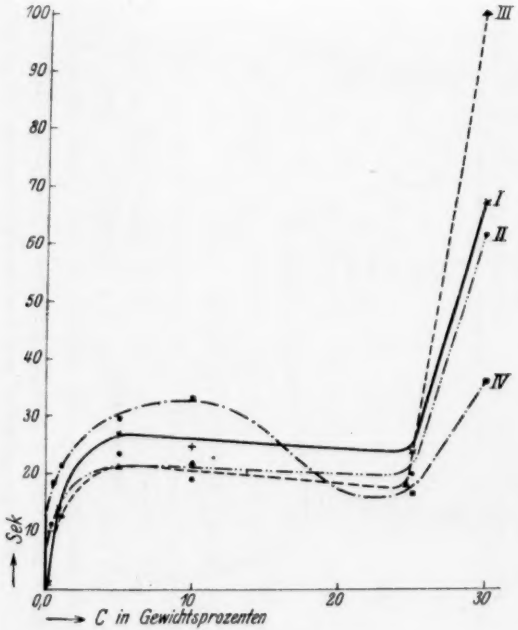


Fig. 15.

I Äthylalkohol in Wasser.
II „ „ 0·04 norm. *KCl*.
III „ „ 0·02 „ K_2SO_4.
IV „ „ 0·02 „ K_3FeCy_6.

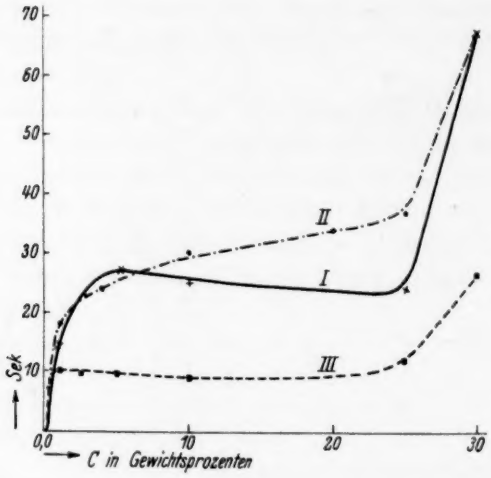


Fig. 16.

I Äthylalkohol in Wasser. *II* Äthylalkohol in 0·02 norm. *NaOH*.
III Äthylalkohol in 0·2 norm. *HCl*.

11. Äthylalkohol.

Ohne Elektrolyt.

Konzentration in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden
0·25	1·1
1·0	14·6
2·5	22·4
5·0	26·9
10·0	24·7
25·0	24·1

0·04 norm. *KCl*.

Konzentration in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden
0·3	11·3
1·0	14·7
5·0	23·7
10·0	19·3
25·0	20·0
30·0	61·5

0·02 norm. $CaCl_2$.

Konzentration in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden
1·0	12·2
5·0	17·5
10·0	22·1
20·0	22·1
25·0	50·6
30·0	96·5

0·01 norm. $AlCl_3$.

Konzentration in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden
0·2	0·5
1·0	14·0
5·0	27·6
10·0	26·3
25·0	30·9
30·0	85·5

0·02 norm. K_2SO_4.

Konzentration in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden
1·0	13·3
5·0	21·5
10·0	21·7
24·0	17·0
30·0	100·0

0·02 norm. $K_3[Fe(CN)_6]$.

Konzentration in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden
0·5	18·6
1·0	20·8
2·5	22·6
5·0	29·7
10·0	33·1
25·0	16·6
30·0	36·2

0·2 norm. *HCl*.		0·02 norm. *NaOH*.	
Konzentration in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden	Konzentration in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden
0·25	1·0	0·25	7·0
1·0	10·1	1·0	17·8
2·5	9·8	4·0	23·9
5·0	9·6	10·0	30·0
10·0	9·2	20·0	34·2
25·0	11·8	25·0	36·9
30·0	26·0	39·0	67·5

Einfluss der Verdampfung auf die Stabilität des Elementarschaumes.

Für den Fall von unlöslichen Häutchen, welche aus Substanzen mit hohem Siedepunkt und von sehr geringem Dampfdruck gebildet werden, liegt kein Grund vor anzunehmen, dass die Verdampfung in irgendeinem Grad die Stabilität des Elementarschaumes verändern könnte. Im Falle von leicht flüchtigen, löslichen oberflächenaktiven Substanzen dagegen muss erwartet werden, dass die Oberflächenschicht infolge der Verdampfung rascher verarmen kann, als durch Diffusion neue Moleküle oberflächenaktiver Substanz an ihre Stelle geschafft werden, und somit kann die Konzentration der oberflächenaktiven Substanz in der Adsorptionsschicht abnehmen und auch eine Änderung der Stabilität des Elementarschaumes hervorrufen. Ausserdem ist bei gewissen Konzentrationen eine stärkere Verdampfung des Wassers als der oberflächenaktiven Substanz möglich. Die Untersuchung des Einflusses der Verdampfung ist auch in diesem Falle von grossem praktischem Wert (z. B. für die Flotation), da die gewöhnliche Untersuchung der Schaumstabilität (nach Bartsch) in geschlossenen Glaszylindern den Einfluss der Verdampfung immer ausschliesst.

In der folgenden Tabelle sind vergleichende Angaben für die Stabilität des Elementarschaumes, gebildet in Äthylalkohollösungen verschiedener Konzentration, mit und ohne Verdampfung angeführt. Zur Verhinderung der Verdampfung des Elementarschaumes wurde in die Flüssigkeit, welche sich in der Küvette befand, eine kleine Glasglocke mit einem Ableiterohr eingetaucht. Wenn das Wasserniveau ausserhalb und innerhalb der Glocke sich ausglich, wurde das Rohr geschlossen. Die Kapillarröhre, aus welcher die Blasen getrieben wurden, wurde unter die Glocke getaucht. Beim Durchlassen von Blasen im Laufe von 1 bis 2 Minuten wird der geringe Raum über der Flüssigkeit,

welcher sich unter der Glocke befindet, zweifellos durch den Dampf der Lösung gesättigt. Sodann wird die Messung der Stabilität der unter der Glocke erzeugten Blasen vorgenommen.

12. Äthylalkohol.

Bei Verdampfung.		Ohne Verdampfung.	
Konzentration des Alkohols in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden	Konzentration des Alkohols in Gewichtsproz.	Stabilität in Sekunden
0·25	1·1	0·3	0·0
1·0	1·46	1·0	6·5
2·5	22·4	3·0	15·0
5·0	26·9	6·0	4·0
10·0	24·7	12·0	0·5
25·0	24·1	24·1	0·0
30·0	67·6	30·0	0·0

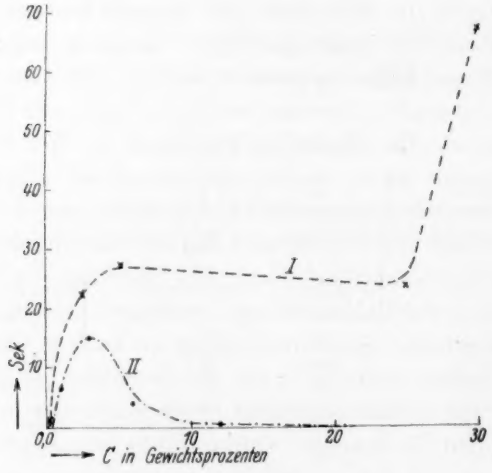


Fig. 17.

I Äthylalkohol in Wasser in offenem Gefäss.
II „ „ „ „ geschlossenem Gefäss.

In Fig. 17 sind die entsprechenden Kurven aufgetragen. Wir sehen, dass die Stabilität des Elementarschaumes, welcher sich in Lösungen von Äthylalkohol bildet, ohne Verdampfung einen ganz anderen Charakter besitzt als mit Verdampfung. Ausschluss von Verdampfung gibt eine Kurve, die derjenigen, welche die unlöslichen oberflächenaktiven Substanzen gibt, sehr ähnlich ist.

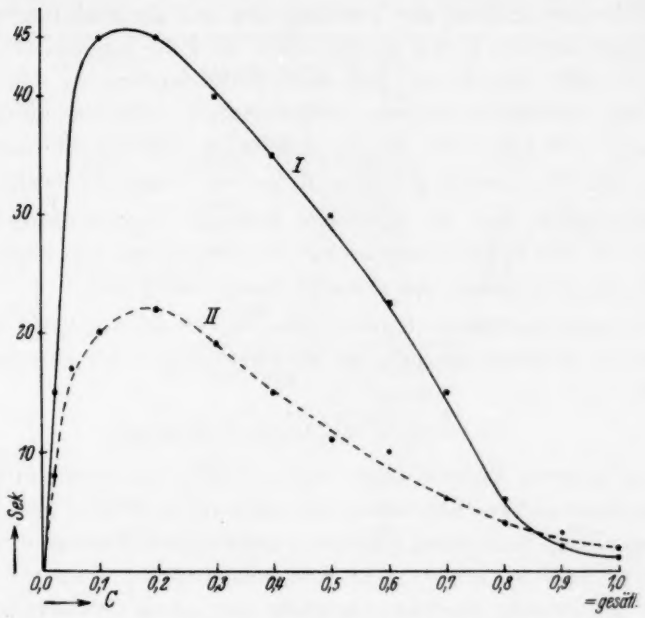


Fig. 18. *I* Octylsäure. *II* Heptylsäure. (Nach BARTSCH.)

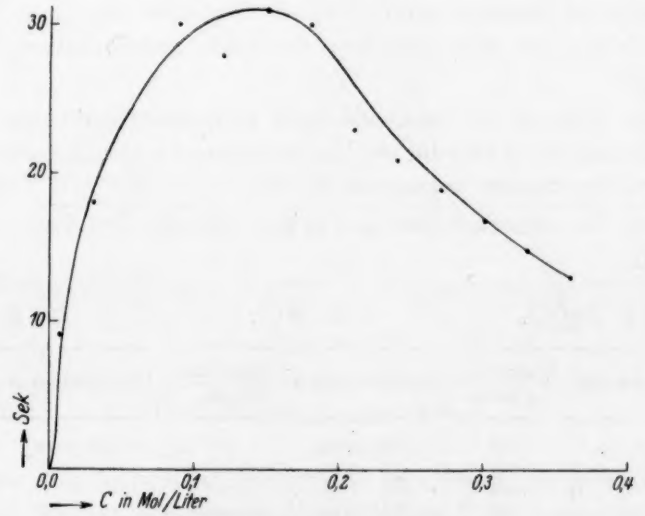


Fig. 19. Anilin (nach BARTSCH).

Über den Einfluss der Verdampfung auf die Stabilität der Blase kann man sich ein Urteil bilden, wenn man die Kurven (Fig. 12) für Heptyl- und Octylsäure mit den Stabilitätskurven des „Makroschaumes" derselben Säuren, aufgenommen nach der Methode von Bartsch (15 Sekunden langes Schütteln eines geschlossenen, zur Hälfte mit der Lösung gefüllten Zylinders) vergleicht (siehe Fig. 18).

Wir sehen, dass im gegebenen Falle die Verdampfung (offenbar verdampft das Wasser rascher als die Fettsäuren mit hohem Siedepunkt) im allgemeinen die einzelne Blase stabilisiert.

Die nach Bartsch aufgenommene Kurve der Stabilität bei Anilin stimmt im allgemeinen mit der Stabilitätskurve der einzelnen Blase überein.

C. Versuche mit Elektrolytlösungen.

Aus unserer Theorie (siehe unten) folgt, dass wenn in Lösungen oberflächeninaktiver Substanzen die einzelne Luftblase, die sich in der Lösung bildet, von einem Häutchen orientierten Wassers umgeben ist (negative Adsorption), so steht eine solche Blase, wenn sie die Oberfläche der Lösung erreicht, ebenfalls mit einem Wasserhäutchen in Berührung. Daher wird an der Berührungsstelle der Blase mit dem neuen Häutchenk ein Druckunterschied $\Delta p = 2\Delta \frac{\sigma}{r}$ auftreten, welcher die Blase zu zerstören strebt und die Stabilität der Blase muss mit Vermehrung der Konzentration der oberflächeninaktiven Substanz ansteigen.

Die Methode der Untersuchungen unterschied sich in keiner Weise von derjenigen, welche für die Untersuchung der löslichen oberflächenaktiven Substanzen angewandt wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

13. *NaOH*.

Konzentration	Stabilität in Sek.
0·05 norm.	3·8
0·1 „	16·5
0·2 „	14·9
0·5 „	14·9
1·0 „	15·2
3·0 „	14·9

14. *KCl*.

Konzentration	Stabilität in Sek.
0·05 norm.	0·0
0·1 „	10·0
0·2 „	19·0
0·4 „	19·3
0·8 „	24·3
1·6 „	21·0

15. *KBr*.

Konzentration	Stabilität in Sek.
0·05 norm.	6·6
0·1 „	20·4
0·2 „	19·0
0·4 „	20·0
0·8 „	19·1
1·6 „	17·7

16. *KCNS.*

Konzentration	Stabilität in Sek.
0·8 norm.	0·0—0·5
1·6 „	11·7

17. K_2SO_4.

Konzentration	Stabilität in Sek
0·02 norm.	0·0
0·05 „	3·0
0·1 „	17·0
0·25 „	36·1
0·5 „	39·1
1·0 „	40·0

18. $K_3[Fe(CN)_6]$.

Konzentration	Stabilität in Sek.
0·01 norm.	0·0
0·05 „	8·3
0·1 „	13·3
0·2 „	15·6
0·5 „	27·0
1·0 „	39·7
2·0 „	78·8

19. $AlCl_3$.

Konzentration	Stabilität in Sekunden
0·01 norm.	0·0
0·025 „	0·5
0·05 „	11·3
0·1 „	36·4
0·2 „	56·7
0·4 „	71·6

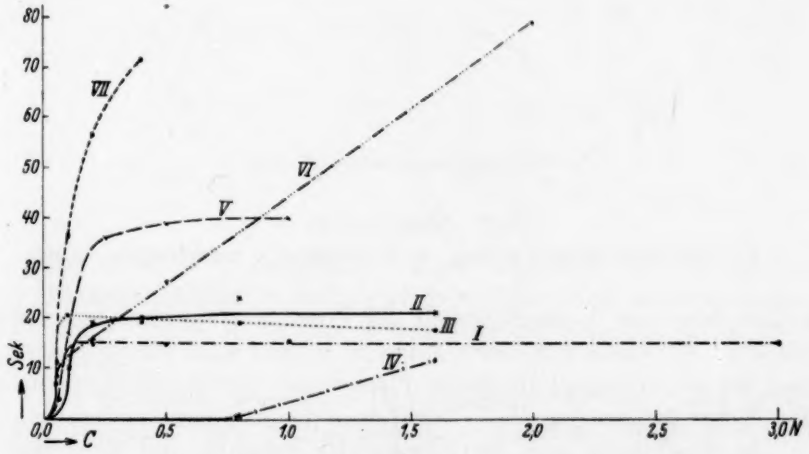


Fig. 20.

I NaOH. II KCl. III KBr. IV KCNS. V K_2SO_4. *VI* $K_3[Fe(CN)_6]$. *VII* $AlCl_3$.

In der Fig. 20 sind die entsprechenden Kurven dargestellt. Der allgemeine Schluss, der aus der Übersicht der Versuchsergebnisse gezogen werden kann, ist der, dass im wesentlichen die Stabilität des

Elementarschaumes der Oberflächeninaktivität der Elektrolyten proportional ist.

HCl, welche eine gewisse Oberflächenaktivität besitzt, gibt bei keiner Konzentration einen stabilen Elementarschaum.

Einfluss der Verdampfung.

Eine besondere Rolle in der Stabilität des mit Elektrolytlösungen gebildeten Elementarschaumes spielt die Verdampfung. In geschlossenen Glaszylindern ist seine Stabilität bedeutend geringer und

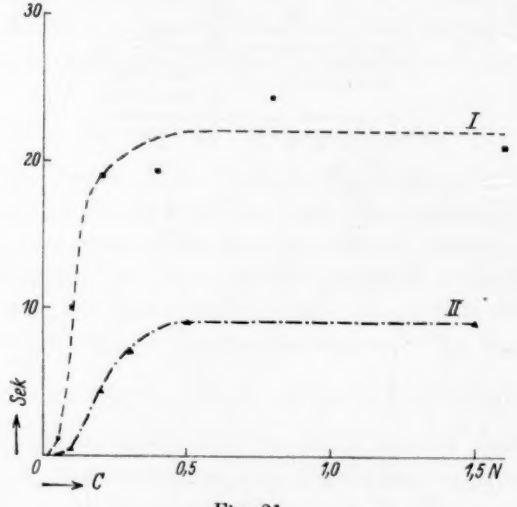


Fig. 21.

I KCl-Lösung in offenem Gefäss. *II KCl*-Lösung in geschlossenem Gefäss.

lenkte daher die Aufmerksamkeit der Forscher wahrscheinlich nicht auf sich. Die Erklärung dieser Tatsache besteht wahrscheinlich darin, dass bei der Verdampfung reinen Wassers aus der Oberflächenschicht der Elektrolytlösungen die Oberflächenschicht konzentrierter wird.

In der Fig. 21 sind die Kurven der Stabilität des Elementarschaumes, gebildet in *KCl*-Lösungen bei Verdampfung und ohne diese (letzteres wurde in der oben beschriebenen Weise erreicht) dargestellt.

Wir sehen, dass das Fehlen der Verdampfung die Stabilität des Elementarschaumes stark vermindert, den Charakter der Abhängigkeit der Blasenstabilität von der Konzentration jedoch nicht ändert.

Es ist interessant, dass die Stabilitätskurve des „Makroschaumes" für die *KCl*-Lösung, aufgenommen nach Bartsch (Fig. 22), obwohl

sie denselben Charakter besitzt wie diejenige für die Einzelblase ohne Verdampfung, von dieser (Fig. 20) doch etwas abweicht. Die grosse Stabilität des „Makroschaumes" hängt anscheinend nicht nur mit dem Fehlen der Verdampfung, sondern auch mit anderen noch wenig erforschten Ursachen zusammen.

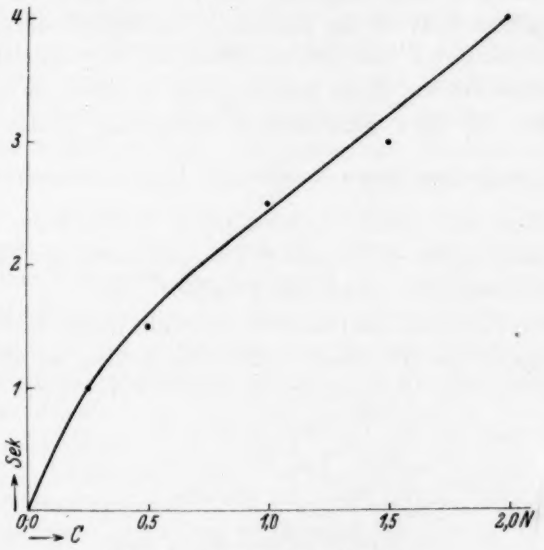


Fig. 22. *KCl* (nach Babtsch).

3. Theoretischer Teil.

Das molekular-physikalische Bild des Prozesses der Veränderung der Bläschenstabilität in Abhängigkeit von der Dicke des unlöslichen oberflächenaktiven Häutchens, welches der eine von uns vorschlug[1]), ist folgendes.

Die Luftblase, welche sich tief unterhalb der mit einem unlöslichen Häutchen einer oberflächenaktiven Substanz Wasseroberfläche befindet, ist nicht von einem Adsorptionshäutchen umgeben.

Ein solches Bläschen, welches sich der Oberfläche nähert, ist von einer Wasserhülle umgeben, welche ihrer Zusammensetzung nach sich von der gesamten übrigen Wassermenge nicht unterscheidet. Dabei ist in einem solchen Luftbläschen der Luftdruck grösser als der atmo-

[1]) D. Talmud, Die Entwicklung der theoretischen Anschauungen über das Wesen des Flotationsprozesses. Nichteisen-Metalle Nr. 1, S. 68. Januar 1930 (russ.).

sphärische Druck um $p = \frac{2\sigma}{r}$ (σ = Oberflächenspannung an der Grenze Wasser—Luft, r = Radius des Bläschens). Dieser Drucküberschuss der Luft innerhalb des Bläschens ist gleich dem Kapillardruck, hervorgerufen durch die Oberflächenspannung des Wassers (73 Dyn/cm). Wenn das Bläschen beim Aufsteigen an das Häutchen der oberflächenaktiven Substanz (oder an das Häutchen, bestehend aus einer Wasserschicht, welche durch die polaren Moleküle der oberflächenaktiven Substanz orientiert ist) dicht herankommt, so wird an der Stelle, wo das Bläschen mit dem Häutchen in Berührung kommt, die Oberflächenspannung abnehmen und es tritt ein Druckunterschied $\Delta p = \frac{2\Delta\sigma}{r}$ ($\Delta\sigma$ = Abnahme der Oberflächenspannung) auf. Unter dem Einfluss dieses Druckunterschieds an der Berührungsstelle des Bläschens mit der Häutchenoberfläche platzt das Bläschen.

Eine Stabilisierung des Bläschens wird nur dann stattfinden, wenn die Zugfestigkeit des Oberflächenhäutchens grösser ist als der Druckunterschied, der das Platzen des Bläschens hervorruft.

Die Festigkeit des Oberflächenhäutchens ist — unseres Erachtens — eine Funktion des Hydratationsgrades seiner polaren Gruppen. Bei derjenigen Dicke des Oberflächenhäutchens, bei welcher seine Moleküle horizontal angeordnet und nicht orientiert sind, d. h. in dem Falle, wo die Oberflächenspannung sich im Vergleich zu derjenigen des reinen Wassers noch nicht änderte, ist die Hydratation der polaren Gruppen sehr gering, da die bedeutende Hydratation der am Wasser liegenden nichtpolaren Ketten die vorwiegende Hydratation der polaren Gruppen hemmt. (Da die Veränderung der Oberflächenspannung mit der allmählichen Orientierung der oberflächenaktiven Substanz im Zusammenhang steht, die in der Bildung von „komplexen" Verbindungen aus Wasser und polaren Gruppen auf Kosten der Nebenvalenzen letzterer besteht, so kann von einem Hydratationsgrad der polaren Gruppen gesprochen werden, welcher augenscheinlich mit dem Grad der Orientierung im Zusammenhang steht.) In der gesättigten Adsorptionsschicht (wo die Oberflächenspannung minimal ist) erreicht der Hydratationsgrad der Moleküle der oberflächenaktiven Substanz ein gewisses Minimum, da sie der dichtesten „Packung" der Moleküle [vielleicht der Micelle[1])] in der Oberflächenschicht entspricht.

[1]) Vgl. Zocher und Stiebel, Naturw. **17**, 672. 1929.

Es ist klar, dass das Hydratationsmaximum von polaren Gruppen der Moleküle (Micellen) der oberflächenaktiven Substanz zwischen zwei minimalen Hydratationswerten liegt. Das stark hydratisierte Molekül (oder vielmehr seine polaren Gruppen) gleicht der hydratisierten Micelle eines lyophilen Kolloids. Im Gebiet der maximalen Hydratation der polaren Gruppe sind die Moleküle der oberflächenaktiven Substanz teilweise orientiert, d. h. sie sind unter einem gewissen Winkel gegen die Oberfläche geneigt und bilden, sich miteinander verflechtend, eine Struktur, welche an eine Gelstruktur erinnert. Das minimal hydratisierte oberflächenaktive Häutchen stellt in der gesättigten Adsorptionsschicht eher schon eine Schicht einer reinen oberflächenaktiven Substanz dar, deren Oberflächenfestigkeit (z. B. im Falle einer Flüssigkeit) ebenso wie im Falle des reinen Wassers gleich Null sein muss. Auf Grund all dieser Vorstellungen nehmen wir an, dass das Maximum der Festigkeit der Oberflächenschicht mit dem Hydratationsmaximum der Moleküle (Micelle) der oberflächenaktiven Substanz in der Adsorptionsschicht zusammenfällt[1]).

Wenn der Hydratationsgrad der Moleküle der oberflächenaktiven Substanz in der Adsorptionsschicht bei Annäherung an die volle Orientierung der Moleküle zu fallen beginnt, dann nimmt auch die Festigkeit des Oberflächenhäutchens ab. Wenn die Festigkeit nicht mehr diejenige übertrifft, die den an der Berührungsstelle der Blase mit dem Oberflächenhäutchen auftretenden Druckunterschied aushalten kann, so beginnt die Blase wieder zu platzen.

P. Rehbinder und E. Wenström untersuchten, unabhängig von Hardy, die Lebensdauer der Blasen in Lösungen oberflächenaktiver Substanzen[2]).

Die von diesen Verfassern erhaltenen Kurven, sowie unsere weiteren Messungen mit Lösungen sind weiter unten angeführt.

Alle unsere oben ausgeführten Überlegungen bleiben auch für Versuche mit Lösungen oberflächenaktiver Substanzen richtig (siehe unten). In Konzentrationsgebieten, bei welchen die Adsorptionsschicht der Oberfläche noch nicht gesättigt ist, ist die Luftblase, welche sich in der Lösung bildet, von einem Adsorptionshäutchen umgeben, das

[1]) Siehe in unserer Mitteilung: „Die Festigkeit der Adsorptionsschichten", Z. physikal. Ch. (A) **151**, 401. 1930, die Versuchsergebnisse, welche unsere Annahme über die Existenz eines Festigkeitsmaximums der Adsorptionsschicht für flüssige und feste oberflächenaktive Substanzen bestätigen. [2]) Erscheint demnächst in der Koll. Z.

jedoch ebenfalls nicht gesättigt ist. Wenn die ansteigende Blase die Oberfläche der Lösung erreicht, dann bildet sich an der Berührungsstelle der Blase und der Oberflächenschicht eine Schicht von grösserer Konzentration an oberflächenaktiver Substanz, welche der Sättigung näher steht, d. h. an der Berührungsstelle nimmt die Oberflächenspannung ab ($\Delta\sigma > 0$) und es entsteht ein Drucküberschuss Δp. Folglich bleibt alles richtig, was wir für den Fall eines Häutchens von unlöslicher oberflächenaktiver Substanz ausführten.

In dem Falle schliesslich, wenn die Oberflächenspannung der Lösung höher ist als die des Wassers, d. h. im Falle oberflächeninaktiver Elektrolytlösungen, tritt an der Berührungsstelle der Blase mit der Adsorptionsschicht, die aus mehr oder weniger vollkommen orientierten Wassermolekülen besteht, keine Änderung der Oberflächenspannung auf ($\Delta\sigma = 0$), folglich auch kein Druckunterschied Δp. Daher wird mit Zunahme der Konzentration der negativ adsorbierten Substanz die Stabilität der Blase stetig wachsen oder nach Erreichen des Maximums konstant bleiben und nicht fallen. Dies findet im Falle von Elektrolyten statt.

Neben dem Hydratationsgrad der polaren Moleküle in der Adsorptionsschicht und der Festigkeit der letzteren, welche die Möglichkeit des Auftretens der Stabilität des Elementarschaumes selbst bedingen, gibt es noch einen Faktor, welcher den Grad der Stabilität der einzelnen Blase reguliert. Dieser Faktor ist die Gleitgeschwindigkeit der Wasserschichten in bezug auf die Adsorptionsschicht in der Blasenwand.

Wir stellen uns vor, dass die Gleitgeschwindigkeit der Wasserschichten um so grösser sein wird, je grösser die Kette des polaren Moleküls in der Adsorptionsschicht und ausserdem je weniger löslich die oberflächenaktive Substanz ist. Hierbei haben wir die nicht gesättigte Adsorptionsschicht im Gebiet ihrer maximalen Hydratation vor Augen. Die Ursache hiervon ist vor allem der Umstand, dass die polaren Moleküle in der nicht gesättigten Adsorptionsschicht, d. h. im Zustand der teilweisen Orientierung nicht nur mit ihren polaren Gruppen mit der Wasserschicht in Berührung stehen, sondern manchmal auch mit der ganzen Kette. Es ist daher natürlich, dass polare Moleküle mit kurzer Kette (leicht lösliche) stärker hydratisiert, und folglich mit den tiefer liegenden Wasserschichten der Blasenwand in starker Verbindung sein werden. Polare Moleküle mit langer Kette (schwer lösliche) erscheinen weniger hydratisiert (es sind nur die

polaren Gruppen hydratisiert) und werden folglich dem Gleiten der tiefer liegenden Wasserschichten einen geringeren Widerstand leisten. Ausserdem kann die aus langen, unlöslichen polaren Molekülen bestehende Adsorptionsschicht als eine besondere Phase betrachtet werden, welche durch eine Grenzfläche von der Wasserschicht gesondert ist. Im Falle leicht löslicher polarer Moleküle kann dagegen die Adsorptionsschicht als eine stärker konzentrierte Lösung angesehen werden, welche von der in der Blasenwand darunter liegenden, weniger konzentrierten Lösung der oberflächenaktiven Substanz durch keine scharfe Grenzfläche getrennt ist.

Alle diese Vorstellungen über die Gleitgeschwindigkeit der Wasserschichten in der Blasenwand (unter der Adsorptionsschicht) erklären recht befriedigend die interessante Tatsache, dass oberflächenaktive Substanzen mit langer Kette, welche schlecht löslich sind, Blasen mit einer relativ grossen Festigkeit der Adsorptionsschicht, aber von geringerer Stabilität bilden, während leicht lösliche oberflächenaktive Substanzen (mit kurzer Kette) Blasen von verhältnismässig geringer Festigkeit der Adsorptionsschicht, aber grosser Stabilität bilden.

Obwohl die Festigkeit der maximal hydratisierten Adsorptionsschicht der Blase, welche mit Hilfe einer unlöslichen oberflächenaktiven Substanz erhalten wurde, gross ist, so wird doch infolge der grossen Gleitgeschwindigkeit der darunterliegenden Wasserschichten die maximale Hydratation, zumindest am höchsten Punkt der Blase (Bildung des schwarzen Fleckes), gestört und die Festigkeit der Adsorptionsschicht sinkt (für eine flüssige unlösliche oberflächenaktive Substanz bis auf Null) unter den Wert des Druckunterschieds an der Berührungsstelle der Blase mit der Adsorptionsschicht, der die Blase zu zerreissen strebt. In dem Falle, wo die Adsorptionsschicht an der Blase aus löslichen oberflächenaktiven Molekülen besteht, wird die maximale Hydratation infolge der geringen Gleitgeschwindigkeit der darunterliegenden Wasserschichten nur sehr langsam gestört. Daher ist die Stabilität der Blase sehr gross, obwohl die Festigkeit der flüssigen Adsorptionsschicht[1]), die an der Blase von einer gelösten oberflächen-

[1]) Die Festigkeit der festen „denaturierten" Adsorptionsschicht, welche von einer löslichen oberflächenaktiven Substanz gebildet wird, z. B. von Saponin, übertrifft die Festigkeit flüssiger und fester unlöslicher Adsorptionsschichten. Wie die Untersuchungen von Rehbinder und Wenström zeigten, sind die in Saponinlösung erhaltenen Blasen sehr stabil, bei gleichzeitiger Festigkeit des Häutchens, was mit dem oben Ausgeführten im Einklang steht.

aktiven Substanz gebildet wird, gering ist im Vergleich mit der Festigkeit der unlöslichen Adsorptionsschichten. Die Bildung des „schwarzen Fleckes" an der Blase (Störung der maximalen Hydratation) geht sehr langsam vor sich.

Das Gesagte wird auch bereits bei Betrachtung der Form der Stabilitätskurven der Blasen, welche mit unlöslichen und löslichen oberflächenaktiven Substanzen gefunden wurden, bestätigt. Die Kurven der ersteren zeigen ein sehr enges Stabilitätsgebiet, da das rasche Abfliessen der Wasserschichten unter der Adsorptionsschicht ihre maximale Hydratation bald stört. Die Stabilitätskurven der Blasen aus löslichen oberflächenaktiven Substanzen dagegen sind, wie die Messungen von REHBINDER und WENSTRÖM sowie auch unsere Messungen zeigten, sehr flach und gehen in voller Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen, zu beiden Seiten breit und langsam in das Gebiet der geringen, aber doch merkbaren Stabilität über. Dies spricht für die langsame Störung der maximalen Hydratation der Adsorptionsschicht, d. h. für das langsame Abfliessen der Wasserschichten unter derselben.

Die gesamten Ausführungen sind nur in dem Falle richtig, wenn die Blase sich in einer Atmosphäre befindet, die mit den Dämpfen derselben Lösung gesättigt ist, aus welcher die Blase erhalten wurde, d. h. wenn die Verdampfung sowohl der gelösten Substanz als auch des Lösungsmittels ausgeschlossen ist, oder wenn sie vernachlässigt werden kann. In den übrigen Fällen stellt die Verdampfung der Blasenwände auch einen die Stabilität bedingenden Faktor dar. Je nachdem, ob das Lösungsmittel oder die gelöste Substanz stärker verdampft, steigt oder fällt die Stabilität.

Anmerkung bei der Korrektur.

Vom molekularkinetischen Standpunkt aus muss man sich die „Verfestigung" der ungesättigten Adsorptionsschichten, wenigstens qualitativ, auf folgende Weise vorstellen. Bei der kleinen Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes in der Adsorptionsschicht bleiben nur die polaren Gruppen fest an der Wasseroberfläche haften. Die fast horizontal liegende nichtpolare Kette, welche an einem Ende befestigt ist, ist in einer Drehbewegung begriffen und beschreibt auf der Oberfläche einen Kreis, dessen Radius der Kettenlänge gleich ist. Mit dem Anwachsen der Konzentration polarer Moleküle in der Adsorptionsschicht erweisen sich die nichtpolaren, einander abstossenden

Ketten unter einem gewissen Winkel gelagert. Der Radius des vom Kettenende beschriebenen Kreises ist jetzt kleiner als die Länge des Moleküls. Dabei müssen die VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte zwischen den polaren Gruppen (deren Restvalenzen bei der Adsorption durch die Wasseroberfläche gesättigt worden sind) sehr schroff zunehmen; dies muss aber die Drehung der geneigten Ketten unmöglich machen, weil diese letzten einander schneiden („Verflechtung"). Bei Konzentrationen, bei welchen der vom Kettenende beschriebene Kreis kleiner oder gleich dem Umfang der polaren Gruppe (gesättigte Adsorptionsschicht) ist, hört die innere wachsende Anziehungskraft zwischen den polaren Gruppen auf, das Drehen der nichtpolaren Kette zu verhindern.

Trotz der scharf vergrösserten VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen den polaren Gruppen, die dabei stattfindende Festigkeitsverminderung der Adsorptionsschicht kann man analog dem erklären, wie K. H. MEYER[1]) die kleinere Zerreissfestigkeit des Zuckerkristalls (Gleitung der Moleküle) im Vergleich zur Zerreissfestigkeit der Cellulose senkrecht zur Fadenachse (die echte Zerreissoberfläche ist in diesem Falle vielemal grösser) erklärt.

Endlich kann man noch die Zerstörung des Zustands erhöhter Festigkeit der Adsorptionsschicht in Schaumbläschen, welche durch Gleitung der unterhalb liegenden Wasserschichten hervorgerufen wird, auf folgende Weise erklären. Ist die Anzahl der durch die polare Gruppe orientierten Wasserschichten sehr klein, so hört auch die Wärmebewegung der polaren Gruppe nicht völlig auf, folglich ist dabei die polare Gruppe nicht fest in der Wasseroberfläche gebunden.

Die Tatsache, dass eine völlige Orientierung der Oberflächenschicht mit dem Eindringen der orientierenden Kräfte auf relativ grosse Tiefe verbunden ist, ist mit den Anschauungen vieler Autoren in Einklang[2]).

Zusammenfassung.

1. Unlösliche Häutchen oberflächenaktiver Substanzen rufen eine Stabilisierung des Elementarschaumes vor der Bildung der gesättigten Adsorptionsschicht hervor.

2. Der Elementarschaum, welcher durch unlösliche oberflächenaktive Substanzen stabilisiert ist, erscheint gegen Elektrolyte lyophil.

[1]) K. H. MEYER, Koll. Z. **53**, 13. 1930. [2]) Siehe insbesondere TRILLAT, Z. Physik **64**. 1911, 1930.

3. Gegen Elektrolyte ist der in Lösungen oberflächenaktiver Substanzen gebildete Elementarschaum ebenfalls lyophil.

4. Die Stabilität des in Elektrolytlösungen gebildeten Elementarschaumes wächst stetig mit der Konzentration des oberflächeninaktiven Elektrolyts.

5. Es wurde der Einfluss der Verdampfung auf die Stabilität des Elementarschaumes entdeckt und untersucht.

6. Es wird eine Theorie der Stabilität des Elementarschaumes gegeben.

Moskau, Institut für Nichteisenmetalle. Kolloidphysikalisches Laboratorium der Aufbereitungsabteilung.

April 1930.

Röntgenographische Untersuchung des Koagulationsvorganges bei kolloidem Golde.

Von

P. Scherrer und H. Staub.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 3. 31.)

Es wird der Koagulationsvorgang bei kolloidem Gold röntgenographisch untersucht und die Bedingungen, unter denen Sammelkristallisation der Primärteilchen eintritt, angegeben.

1. Ziel der Arbeit und Methode.

Die rasche Elektrolytkoagulation hydrophober Kolloide ist durch das Ultramikroskop qualitativ leicht zu verfolgen. Die hierbei gewonnenen Resultate stehen in bestem Einklange mit den Werten, die die Koagulationstheorie von v. SMOLUCHOWSKI[1]) fordert, ebenso mit den Befunden der auf polydisperse Systeme erweiterten Theorie von MÜLLER[2]). Diese beiden Theorien nehmen jedoch keinerlei Rücksicht auf die kristalline Struktur der Kolloidteilchen und geben dementsprechend auch keinen Aufschluss über das Schicksal der kristallinen Struktur der Teilchen bei der Koagulation.

Es wäre aber sehr interessant, zu wissen, ob und in welcher Weise die Kolloidkriställchen bei der Koagulation zusammenwachsen zu grösseren Individuen, oder ob sie sich vielleicht nur zu einem regellosen Haufwerk zusammenballen. Diese Aufgabe ist lösbar durch Röntgenuntersuchung des Koagulationsvorganges.

Dass kolloide Metalle wie Gold und Silber kristallin sind und dasselbe Gitter besitzen wie makroskopische Kristalle des betreffenden Stoffes, ergibt sich aus den röntgenographischen Untersuchungen SCHERRERS[3]).

Die Röntgenuntersuchung kolloider Partikel beruht auf dem Kristallpulververfahren von DEBYE und SCHERRER[4]). Aus der Lage und

---

[1]) v. SMOLUCHOWSKI, Z. physikal. Ch. **92**, 129. 1918. [2]) H. MÜLLER, Diss. Zürich 1928. [3]) P. SCHERRER, ZSIGMONDY: Kolloidchemie, 4. Aufl. 394. [4]) DEBYE und SCHERRER, Physikal. Z. **17**, 277. 1916.

der Intensität der Interferenzlinien eines Pulverdiagrammes lässt sich die Gitterstruktur bestimmen. Ausserdem ist es, wie zuerst SCHERRER und später andere gezeigt haben, möglich, aus der Intensitätsverteilung innerhalb der Interferenzlinien Rückschlüsse zu ziehen auf die Form und die Grösse der Kriställchen, an denen die Röntgenstrahlen gestreut wurden. Insbesondere kann man durch Messung der Linienbreite die Grösse der Kristalle bestimmen.

Bekanntlich unterscheidet der Kolloidchemiker zwischen Primär- und Sekundärteilchen. Das Primärteilchen stellt ein einzelnes Kriställchen dar, das Sekundärteilchen ein regelloses Agglomerat solcher Primärteilchen.

Mit Hilfe des Ultramikroskopes kann man über die Grösse der in einem Sekundärteilchen enthaltenen Primärteilchen nichts aussagen. Ganz anders verhält sich die röntgenographische Methode, die auch im Sekundärteilchen nur die Grösse der Primärteilchen, d. h. der dieses Sekundärteilchen aufbauenden Einkristalle misst.

Mit Hilfe der röntgenographischen Methode kann man daher das Verhalten der Primärteilchen bei der Koagulation eines Kolloides untersuchen. Aus den Beobachtungen SCHERRERS an kolloidem Gold weiss man, dass die Teilchen einer gewöhnlichen kolloiden Goldlösung Einkristalle, also Primärteilchen sind, weil die ultramikroskopische Grössenbestimmung die gleichen Werte ergibt wie die röntgenographische.

Bei der Koagulation eines Goldsoles treten viele Primärteilchen zu einem grösseren Sekundärteilchen zusammen. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob bei diesem Zusammenschluss die Primärteilchen ihre ursprüngliche Grösse behalten, also nur regellos sich zu Sekundärteilchen vereinigen oder ob durch Sammelkristallisation der Primärteilchen innerhalb des Sekundärteilchens grössere Kristalle gebildet werden. Bei der Röntgenuntersuchung muss sich die Bildung grösserer Kristalle mit zusammenhängendem Raumgitter gegenüber einer regellosen Teilchenanordnung durch die Interferenzbreite unterscheiden lassen.

Für den Zusammenhang zwischen Breite der Interferenzlinien und Kristallgrösse gibt SCHERRER für würfelförmige Teilchen des kubischen Systems die Beziehung an:

$$B = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \cdot \frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}, \qquad (1)$$

worin bedeuten:

B die Halbwertsbreite der Interferenzlinien,
λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen,
Λ die Lineardimension der Kristalle (Länge der Würfelkante),
ϑ der Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl.

Auf einem etwas anderen Wege hat später N. SELJAKOW[1]) bis auf eine unwesentliche Verschiedenheit im Zahlenfaktor dieselbe Beziehung abgeleitet. Sie ergibt sich auf Grund der klassischen Beugungstheorie, und berücksichtigt weder die endliche Ausdehnung des für die Pulver-

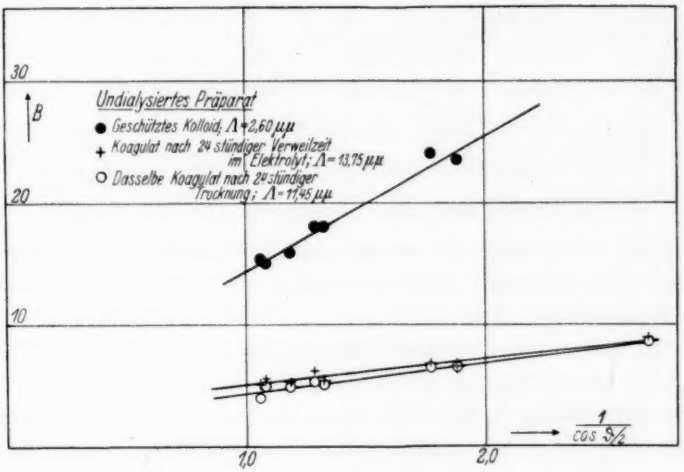


Fig. 1. Halbwertsbreite als Funktion von $\frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}$.

aufnahme verwendeten Stäbchens und die darin auftretende Absorption der Röntgenstrahlen, noch die Divergenz des als parallel vorausgesetzten einfallenden Röntgenstrahlbündels. Um den praktischen Verhältnissen bei stark absorbierenden Substanzen gerecht zu werden, fügt SCHERRER dem Ausdruck (1) eine additive Konstante b hinzu, die sogenannte Eigenbreite des Präparates. M. v. LAUE[2]) hat indessen gezeigt, dass bei kleiner Absorption b keine Konstante ist. Bei kolloidem Golde darf die Absorption sicher nicht vernachlässigt werden, weshalb die Ableitung v. LAUES hier nicht benutzt werden kann. Näherungs-

[1]) N. SELJAKOW, Z. Physik **31**, 439. 1925. [2]) M. v. LAUE, Z. Krist. **64**, 115. 1926.

weise haben BRILL und PELTZER[1]) Absorption und Stäbchendicke berücksichtigt. Sie finden, dass bei hoher Absorption und kleinen Teilchen die SCHERRERsche Formel gut erfüllt ist, d. h. dass B wieder eine lineare Funktion von $\frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}$ ist. Aus diesem Grunde wurden die Resultate der vorliegenden Arbeit mit der SCHERRERschen Formel berechnet. Wie die Resultate zeigen, ist die theoretisch geforderte lineare Beziehung zwischen der Linienbreite B und $\frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}$ befriedigend erfüllt. Wie aus der Formel hervorgeht, gibt die Steilheit der Geraden (B als Funktion von $\frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}$ aufgetragen) ein Mass für die Teilchengrösse (vgl. Fig. 1).

2. Herstellung und Reinigung der Kolloide.

Da die röntgenographische Grössenbestimmung bei kleinen Teilchen genauere Resultate ergibt, wurden zur Untersuchung stets möglichst hochdisperse Sole verwendet. Dieselben sind im wesentlichen nach der bekannten ZSIGMONDYschen Phosphorgoldmethode, die wir nur wenig abänderten, hergestellt worden[2]).

In einer früheren Arbeit[3]) waren die Primärteilchen koagulierter, nicht gereinigter Goldsole untersucht worden. Bei diesen Solen hatte man im Bestreben möglichst wenige Verunreinigungen in das Sol zu bringen, eine Goldchloridchlorwasserstofflösung mit ätherischer Phosphorlösung ohne Zusatz von Alkalicarbonat reduziert. Dabei zeigte sich, dass zur Erzielung feinteiliger Sole unverhältnismässig grosse Mengen Phosphor nötig waren, so dass die Sole zwar alkalifrei waren, dafür aber grössere Mengen Orthophosphorsäure enthielten (neben etwas unreduziertem elementarem Phosphor). Diese Zusätze waren uns sehr unerwünscht, weil die Möglichkeit vorhanden war, dass sie die Koagulationserscheinungen nicht unwesentlich beeinflussten. Ausserdem waren diese Hydrosole beim Erwärmen unstabil.

---

[1]) BRILL, Z. Krist. **68**, 387. 1928. BRILL und PELTZER, Z. Krist. **74**, 147. 1930.

[2]) Herrn Prof. Dr. WIEGNER vom agrikulturchemischen Institut der E. T. H. sowie seinem Assistenten Herrn Dr. PALLMANN sind wir für die wertvollen Ratschläge bei der Herstellung und der Dialyse der Hydrosole sehr zu Dank verpflichtet.

[3]) P. SCHERRER und H. STAUB, Helv. phys. Acta **3**, 457. 1930.

Zunächst wurde nun ein Rezept zur Erlangung hochdisperser stabiler Kolloide ausgearbeitet. Nach ZSIGMONDY erreicht man grössere Stabilität des Sols durch den Zusatz von Alkalicarbonat zur Goldchloridchlorwasserstofflösung. Dabei tritt bei Zimmertemperatur keine oder höchstens eine vorübergehende chemische Umsetzung auf, denn die Farbe der Lösung bleibt nach wie vor gelb, d. h. in der Lösung befindet sich immer noch das Ion Au^{+++}. Das Alkalicarbonat neutralisiert also nur die bei der Reduktion entstehende Salzsäure. Nach diesem Verfahren konnten aber keine guten Resultate erzielt werden. Anders jedoch, wenn das Gemisch Goldchloridlösung und Alkalicarbonat kurz zum Sieden erhitzt wurde. Dabei tritt ein Farbumschlag von Gelb nach Farblos auf, der als Folge der Bildung eines komplexen Goldions gedeutet werden kann, vielleicht nach dem Schema:

$$2\,AuCl_3 + 3\,K_2CO_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Au(OH)_3 + 6\,KCl + 3\,CO_2 \qquad (1)$$

$$2\,Au(OH)_3 + K_2CO_3 \rightarrow \mathbf{2\,AuO_2K} + 3\,H_2O + CO_2. \qquad (2)$$

Dieses komplexe Ion wäre demnach: AuO_2^-.

Diese Lösung lässt sich durch wenig ätherische Phosphorlösung leicht zu schönen hochroten Solen reduzieren. Die Umsetzung muss in der Kälte eingeleitet werden. Sie vollzieht sich langsam, kann aber durch Erhitzen der Lösung beschleunigt werden. Die entstehenden Sole sind sehr stabil und können beliebig lange gekocht werden, ohne sich zu verändern. Es ist wahrscheinlich, dass die Sole nach der Reduktion als Verunreinigungen Kaliumchlorid und Kaliumphosphat sowie etwas überschüssiges Kaliumcarbonat enthalten. Bei der Herstellung der Lösung wurde nach folgender Vorschrift vorgegangen: 20 cm³ einer Goldchloridlösung (6 g $AuCl_3$ in 1 Liter H_2O) werden mit 240 cm³ H_2O und 7·2 cm³ Kaliumcarbonatlösung (0·1 norm.) gekocht. Nach dem Erkalten fügt man 15 cm³ einer Phosphorlösung hinzu, die man durch Verdünnung einer konzentrierten Lösung von weissem Phosphor in reinstem Äthyläther auf das $7\,^1/_2$fache ihres Volumens erhält. Das für die Goldchloridlösung verwendete Wasser erhält man durch Destillation von gewöhnlichem destilliertem Wasser in einem Destillator aus Jenaer Glas. Nach eingetretenem Farbumschlag kann die Reaktion durch Aufkochen der Lösung beschleunigt werden.

Um nun die Fremdstoffe aus den Solen zu entfernen, wäre es am einfachsten, die Lösungen einer Elektrodialyse zu unterwerfen. Diese Methode ist indessen bei ungeschützten Kolloiden nicht gut anwendbar. Infolge der negativen elektrischen Ladung der Teilchen wandern diese

zu derjenigen Membran, die auf der Seite der positiven Elektrode liegt. Trotz dauerndem Umrühren der Flüssigkeit im Mittelgefäss gelang es nicht, die Konzentrationszunahme an dieser Membran zu verhindern. Infolgedessen trat dort rasch eine irreversible Koagulation der Kolloidteilchen ein. Man ist daher gezwungen, die Sole durch gewöhnliche Dialyse zu reinigen. Indessen kann auch hier infolge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der verunreinigenden Ionen an den Membranen eine so hohe Ionenkonzentration eintreten, dass Koagulation erfolgt. Insbesondere beobachtet man dies bei Dialyse unter erhöhter Temperatur, die den Prozess merklich abkürzen würde. Ausserdem ist die Art der verwendeten Membran von grossem Einfluss. Nach Versuchen mit Pergament, Cellophan und Fischblase erwies sich letztere als am unschädlichsten, namentlich wenn sie vorher auf etwa 60° erhitzt wurde. Dabei trat Entquellung der Membran und Verkleinerung ihrer Oberfläche auf die Hälfte der ursprünglichen Grösse ein. Der Dialyseapparat war im wesentlichen demjenigen von KÜHNE[1]) nachgebildet. Das die Membran umgebende doppelt destillierte Wasser wurde alle 6 bis 12 Stunden erneuert.

Die Beendigung der Dialyse wurde immer eingehend kontrolliert. Ein eingedampftes, nicht dialysiertes, geschütztes Präparat ergab im Röntgendiagramm neben den Goldlinien mehrere scharfe Störungslinien, deren wesentlichste als von KCl herrührend festgestellt wurden. Der Dialyseprozess konnte daher für unsere Zwecke als beendet angesehen werden, wenn mit der empfindlichen Silbernitratreaktion auf Cl^- kein solches Ion mehr nachgewiesen werden konnte. Hierzu wurde jeweilen eine kleine Probe des Soles durch HNO_3 zur Koagulation gebracht und das Filtrat mit $AgNO_3$ untersucht. Undialysierte Sole ergaben starke flockige Niederschläge von weisser bis gelblicher Farbe, was auf das Vorkommen von PO_4^--Ion hinweist. Nach 40stündiger Dialyse mit 3 bis 4fachem Wasserwechsel trat nur noch schwach merkbare Trübung bei auffallendem Licht auf. Geschützte und hierauf eingedampfte Proben zeigten im Röntgendiagramm keinerlei Linien dieser Fremdstoffe mehr.

Die Farbe der dialysierten Kolloide hatte sich nicht merklich geändert. Während ein Präparat, das vor der Dialyse geschützt worden war, eine Teilchengrösse von 2·60 $\mu\mu$ besass, wurden Proben von nach der Dialyse geschützten, analog hergestellten Solen die Teilchengrössen

[1]) ZSIGMONDY, Kolloidchemie.

zu 2·98 bzw. 3·08 $\mu\mu$ gemessen. Diese Resultate zeigen, dass die Reinigung durch Dialyse keine merkliche Koagulation hervorruft.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Membranen verwendet, um peinlichst zu vermeiden, dass Stoffe irgendwelcher Art, die eine Schutzwirkung auf das Sol ausgeübt hätten, in die Lösungen gelangten. Alle Membranen wurden dreimal in destilliertem Wasser auf 60° erwärmt; da sie immer noch etwas Fett enthielten, mit Äther gründlich gereinigt und hierauf in destilliertem und sodann doppelt destilliertem Wasser mehrmals ausgespült.

Von jedem Präparat wurde nach beendigter Dialyse eine Probe durch Gelatine geschützt und eingedampft. Das zurückbleibende schwarze Pulver konnte leicht wieder zu einer klaren hochroten Flüssigkeit gelöst werden. Als Schutzkolloid wurde wiederum die schon früher als zu diesem Zweck ausgezeichnet befundene Gelatine sterilisata des Schweizerischen Seruminstitutes in Bern verwendet. Fig. 1 zeigt die Aufnahmen eines geschützten und eingetrockneten Präparates. Es sind keinerlei Interferenzen von Verunreinigungen mehr zu sehen. Die Rechnung ergibt für dieses Präparat 3·08 $\mu\mu$ für die Lineardimension der Primärteilchen.

Zur Koagulation der Sole wurde reine Salzsäure verwendet, und zwar so viel (20 cm^3 konz. HCl auf 180 cm^3 Hydrosol), dass die Koagulation im Sinne der v. Smoluchowskischen Theorie eine rasche war. Der Farbumschlag erfolgte sofort. Nach 1 Minute waren bereits vom Auge sichtbare Teilchen gebildet, die rasch sedimentierten.

3. Gang der Röntgenanalyse.

Die Röntgenanalyse erforderte Aufnahmen von den Ausgangskolloiden und von den Koagulaten. Die Ausgangskolloide wurden stets in der oben erwähnten, mit Gelatine geschützten Form getrocknet untersucht.

Die Koagulate wurden nach gründlicher Auswaschung mit dest. H_2O und Zentrifugieren in dünne Kollodiumröhrchen von 0·7 mm Durchmesser gebracht. Präparate, die während der Röntgenaufnahme feucht bleiben sollten, wurden mit etwas Wasser in das Röhrchen gesaugt. Dort sedimentierten sie und blieben während der Aufnahme mit H_2O überschichtet.

Die Aufnahmen wurden in einer üblichen Pulverkamera gemacht. Der Kameraradius wurde mit Hilfe einer Aufnahme an Cu zu 29·22 mm

bestimmt. Mittels Ni-Filter wurde die K_β-Linie eliminiert. Die Expositionszeit betrug 12 Minuten.

Alle Aufnahmen wurden mittels des KIPPschen Mikrophotometers photometriert. Der Zusammenhang zwischen Schwärzung und Photometerausschlag wurde mit Hilfe eines geeichten Schwärzungskeiles hergestellt. Die Aufnahmen wurden stets so exponiert, dass die maximale Schwärzung kleiner als 1 war; dann darf für unsere Zwecke mit genügender Genauigkeit Proportionalität zwischen Intensität und Schwärzung angenommen werden.

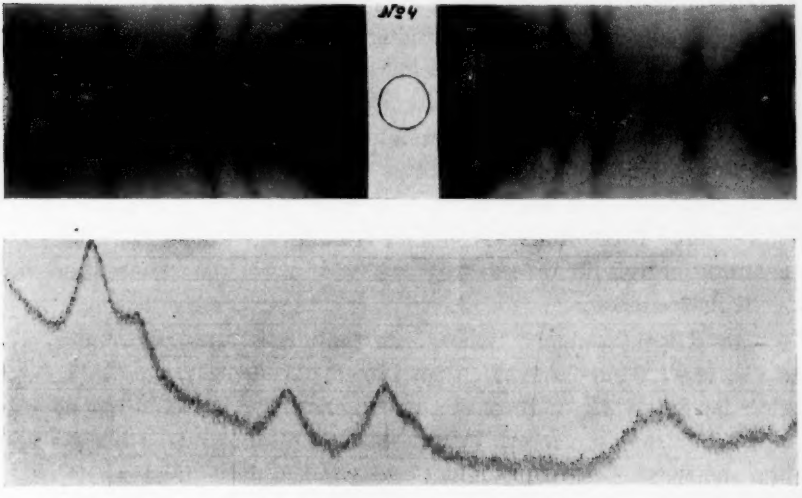


Fig. 2. Geschützte und eingedampfte Probe eines dialysierten Hydrosoles. Teilchengrösse $A = 3{\cdot}08\ \mu\mu$.

Bei den kleinsten Teilchen sind die Linien so breit, dass sie sich teilweise überdecken. Dies ist z. B. der Fall bei Aufnahme Nr. 4 (Fig. 2). Man sieht, dass die Linien (111) und (002) zum Teil verschmolzen sind. Weil die Lage der Maxima und die relativen Intensitäten bekannt sind. lassen sich die Einzellinien doch recht gut rekonstruieren. Die Fig. 2 bis 4 zeigen einige charakteristische Aufnahmen mit den zugehörigen Photometerkurven.

Aus den 7 bis 8 gemessenen Halbwertsbreiten jeder Aufnahme wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate die Teilchengrösse A bestimmt. Das Resultat wurde kontrolliert an Hand des $B\left(\frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}\right)$-Dia-

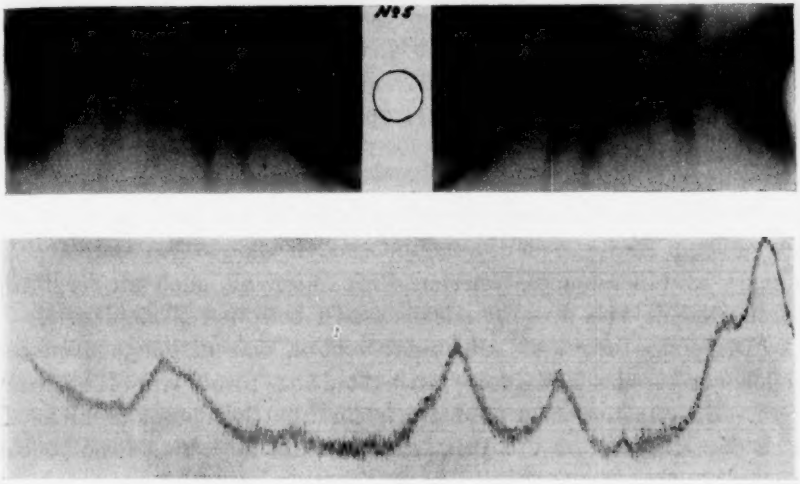


Fig. 3. Koagulat eines dialysierten Soles, unmittelbar nach der Koagulation durch Gelatine geschützt. Primärteilchengrösse $\Delta = 3{\cdot}72\ \mu\mu$.

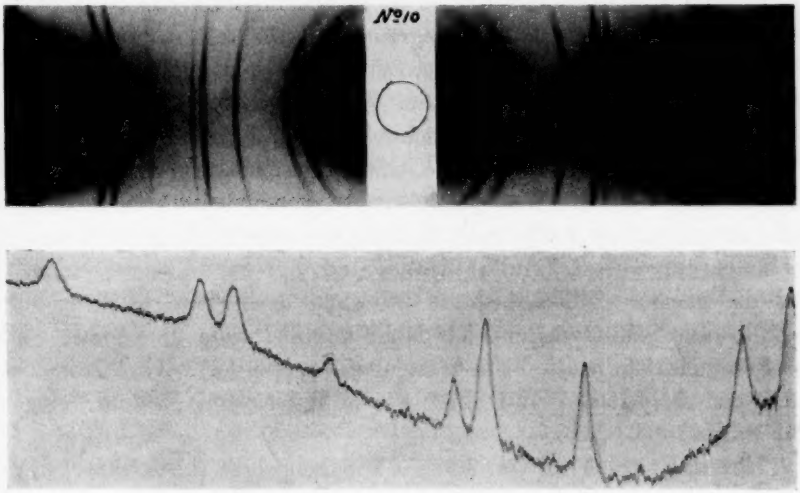


Fig. 4. Koagulat eines nicht dialysierten Soles, nach 24stündiger Verweilzeit im Elektrolyten. Primärteilchengrösse $\Delta = 13{\cdot}75\ \mu\mu$.

grammes und aus diesem die Abweichungen der Punkte von der mittleren Geraden bestimmt. Es zeigt sich, dass der Fehler der Teilchengrössenbestimmung auf etwa 10% veranschlagt werden muss; um diesen Wert liegen auch die in der Literatur angegebenen Differenzen zwischen röntgen-und ultramikroskopischer Beobachtung.

4. Resultate.

Weil bei kolloidchemischen Vorgängen kleine Beimengungen oft von grossem Einflusse sind, untersuchten wir alle Koagulationserscheinungen sowohl an undialysierten Präparaten als auch an sorgfältig durch Dialyse von den Fremdsubstanzen befreiten Kolloiden.

Die erste Frage, die wir untersuchten, war diejenige nach der Teilchengrösse des Koagulates unmittelbar nach der Koagulation. Übereinstimmend fanden wir für alle Sole, dass unmittelbar nach der Koagulation die Primärteilchen des Koagulates die gleiche Grösse besitzen wie die Teilchen des ursprünglichen Soles.

Es wurde z. B. ein dialysiertes Sol mit einer Teilchengrösse von 2·98 $\mu\mu$ untersucht. Nach eingetretener Koagulation wurde das Koagulat auszentrifugiert und ausgewaschen, bis mit $AgNO_3$ kein Cl^- mehr nachweisbar war. Eine Aufnahme des noch feuchten Präparates ergab jetzt für die Lineardimension der Primärteilchen den Wert $A = 2{\cdot}95$ $\mu\mu$, also keine Änderung der Teilchengrösse. Ähnliche Resultate erhielten wir in allen Fällen, wo der Elektrolyt, der die Koagulation bewirkte, durch sofortiges Zentrifugieren und Waschen entfernt wurde.

Wir möchten jedoch ausdrücklich darauf hinweisen, dass sofort nach der Koagulation mit Gelatine geschützte Präparate stets ein allerdings geringes Wachstum der Primärteilchen aufwiesen. Dies lässt sich wohl damit erklären, dass die Gelatine nicht in die feinsten Zwischenräume des Sekundärteilchens eindringen kann, es werden wohl nur die grossen Zwischenräume zwischen den Primärteilchen ausgefüllt. Die Schutzwirkung ist daher unvollständig und somit wird die Sammelkristallisation nur mangelhaft verhindert. Zwei Beispiele, eines am dialysierten und eines am undialysierten Kolloid, mögen dies zeigen:

Ein dialysiertes Sol von 3·08 $\mu\mu$ Teilchengrösse wurde sofort nach der Koagulation unter energischem Rühren mit Gelatine versetzt und das Koagulat nach $^1/_2$ Stunde auszentrifugiert. Das Pulverdiagramm des geschützten, noch feuchten Koagulates ergab Teilchen von $A =$ 3·72 $\mu\mu$, also ein leichtes Anwachsen der Teilchendimensionen.

Ähnlich verhielt sich das Koagulat aus einem undialysierten Sol. Die Primärteilchen des unmittelbar nach der Koagulation durch Gelatine geschützten Koagulates hatten nach 4stündiger Verweilzeit im Elektrolyten eine Lineardimension von 2·54 $\mu\mu$, während die Teilchengrösse des ursprünglichen Hydrosoles nur 1·26 $\mu\mu$ betrug. Also wiederum unvollständige Schutzwirkung der Gelatine nach der Koagulation. Aus allen unseren Versuchen ergibt sich, dass die rasche Koagulation, wie es die v. SMOLUCHOWSKIsche Theorie annimmt, in einer völlig regellosen Zusammenlagerung der Primärteilchen des Hydrosoles besteht.

Wir untersuchten nun weiter den Einfluss der Trocknung des Koagulates und dabei die interessante Frage, ob bei gewöhnlicher Temperatur schon eine Sammelkristallisation der kleinen Primärteilchen zu grösseren Kristallen zu beobachten ist. Das Resultat ist das folgende: Sehr kleine Primärteilchen wachsen beim Trocknen und der damit verbundenen besseren Berührung rasch zu grösseren Teilchen zusammen. Geht man jedoch von grossen Primärteilchen aus, so tritt kein rasches merkliches Wachstum mehr auf. Bei nur wenig erhöhter Temperatur ist jedoch die Sammelkristallisation sehr viel intensiver, auch noch bei relativ grossen Teilchen.

Die Präparate mit verschiedener Teilchengrösse wurden verschieden lang über P_2O_5 im Exsiccator bei einem Druck von 10 mm *Hg*-Säule getrocknet.

Ein feuchtes dialysiertes Koagulat mit der Teilchengrösse 2·95 $\mu\mu$ ergab nach 6stündigem Trocknen nur eine Teilchengrösse von 3·28 $\mu\mu$, also nur eine sehr kleine Änderung. Das kommt wohl daher, dass in dieser Zeit die Austrocknung keine vollständige ist, weil ja der Dampfdruck und damit die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers in kleinen Zwischenräumen des Koagulates sehr viel kleiner ist, als der entsprechende makroskopisch gemessene. Eine weitere Trocknung eines Koagulates mit 4·53 $\mu\mu$ Teilchengrösse ergab schliesslich eine Vergrösserung der Primärteilchen bis auf 6·69 $\mu\mu$.

Zwei andere Präparate mit Teilchen von 6·90 und 13·75 $\mu\mu$ änderten ihre Teilchengrösse bei 24stündigem Trocknen nur um Werte, die innerhalb der Fehlergrenze liegen. Diese Präparate waren nicht dialysiert, aber nach verschiedenen Verfahren hergestellt, so dass an eine das Wachstum verhindernde Schutzwirkung kaum zu denken ist.

Während also bei gewöhnlicher Temperatur die Sammelkristallisation grösserer Primärteilchen nicht nachweisbar ist, erfolgt diese in

sehr starkem Masse bei erhöhter Temperatur. Eine ganz kurze Erwärmung eines trockenen Koagulates mit Primärteilchen von 6·90 $\mu\mu$, das sich beim Eintrocknen nicht verändert hatte, auf 300° genügte, um die Lineardimension der Kristalle auf 39 $\mu\mu$ zu vergrössern.

Wie oben erwähnt, wurden die Kolloide nach dem Koagulieren stets sofort von der Elektrolytlösung, die die Koagulation bewirkt hatte, durch Waschen und Zentrifugieren getrennt. Dies geschah deshalb, weil der Elektrolyt einen wesentlichen Einfluss auf die Sammelkristallisation hat. Dabei ist bei dieser Erscheinung eine starke Abhängigkeit von der Art des Soles zu erwarten. Insbesondere wird das Wachstum verschieden sein für Koagulate aus dialysierten und undialysierten Solen.

Bei einem Koagulat eines undialysierten Soles mit Primärteilchen von 2·60 $\mu\mu$ ergab sich, nachdem das Präparat 24 Stunden in der elektrolytischen Lösung (20 cm^3 konz. HCl auf 180 cm^3 Hydrosol) belassen worden war, eine Lineardimension der Kristalle von 13·75 $\mu\mu$. Diese Grösse wurde an dem noch feuchten Präparat gemessen. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Farbe des Koagulates bei diesem Rekristallisationsprozess von Schwarz nach Braun umschlug.

Bei einem Koagulat einer dialysierten Lösung dagegen wuchsen bei gleicher Konzentration des Elektrolyten, gleicher Herstellung der Lösung und in der gleichen Zeit die Primärteilchen nur von 3·08 $\mu\mu$ auf 4·53 $\mu\mu$. Qualitativ ist also der Effekt in beiden Fällen der gleiche. Dagegen ist es ungewiss, ob der quantitative Unterschied nur dem Fehlen der Verunreinigungen bei der dialysierten Lösung zuzuschreiben ist. Wir müssen hier wohl eher an eine, wenn auch noch so geringfügige, Schutzwirkung eines Stoffes aus der Membran des Dialyseapparates denken. Von Zsigmondy[1]) sind Fälle veröffentlicht worden, bei denen analoge Effekte durch solche Beimengungen der Dialysemembran verursacht worden waren.

Zusammenfassung.

Bei der Koagulation einer hochdispersen kolloiden Goldlösung lagern sich die Primärteilchen des Hydrosoles zunächst regellos zu grösseren Sekundärteilchen zusammen. Die Primärteilchengrösse des Koagulates ist dabei die gleiche wie diejenige des ursprünglichen Soles. Die Sammelkristallisation der Primärteilchen zu grösseren Kristallen

[1]) Zsigmondy und Thiessen, Das kolloide Gold, S. 48.

kann durch intensive Austrocknung bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Liegenlassen des Koagulates in einer Elektrolytlösung erreicht werden. Die Geschwindigkeit der Sammelkristallisation hängt ab von der Art und der Vorbehandlung des Soles aus dem das Koagulat stammt. Die Sammelkristallisation erfolgt wesentlich rascher bei erhöhter Temperatur. Schutzkolloide, die unmittelbar nach der Koagulation zugesetzt werden, können den durch Elektrolytlösung bewirkten Zusammenschluss der Primärteilchen zu grösseren Kristallen fast völlig verhindern.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.
12. März 1931.

Die elektromotorische Kraft an bewegten Elektroden und das elektrokinetische Potential der Metalle.

Von

Stefan Procopiu.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 30.)

Die Bewegung eines Elektrolyten gegen eine Metallelektrode verursacht eine elektromotorische Kraft, die bezüglich Grösse und Vorzeichen mit dem elektrokinetischen Potentiale übereinstimmt.

I. Elektrokinetisches Potential. Zwischen Elektrode und Lösung besteht im Ruhezustande das Ruhepotential ε nach NERNST. Wird die Lösung gegen die Elektrode bewegt oder bewegen sich in der Lösung feste Teilchen (Kolloide), so tritt noch eine andere Potentialdifferenz ζ auf, die FREUNDLICH[1]) als elektrokinetisches Potential bezeichnet hat. Ihr Zustandekommen ist so zu denken, dass an der festen Wand eine Flüssigkeitsschicht festgehalten wird, und zwischen dieser und der tangentiell zu ihr bewegten Flüssigkeit der Spannungsabfall ζ besteht.

Will man ζ mit ε vergleichen, so muss man beide an derselben Grenzfläche bestimmen. Für ein System Glas—Lösung wird ζ aus Strömungspotentialen in Glasrohren oder kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten kolloider Glasteilchen ermittelt; ε kann elektrometrisch nach der Anordnung von HABER und KLEMENSIEWICZ gefunden werden. ζ ist kleiner als ε und hat oft sogar entgegengesetztes Vorzeichen, welches von der Konzentration abhängt, es zeigt Maximum oder Minimum; während das Vorzeichen von ε sich nicht ändert. Ionen von hoher Wertigkeit, auch Farbstoffe, ändern ζ stark, haben aber auf den an der Glaselektrode gefundenen Wert von ε keinen merkbaren Einfluss. Ein Vergleich von ε an Metallelektroden mit dem aus der Kataphorese der entsprechenden Metallkolloide gefundenen Werte zeigt das gleiche Verhalten.

In der folgenden Arbeit wird dargetan, dass die Bewegung eines Elektrolyten gegen eine Metallelektrode eine elektromotorische Kraft e

[1]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 4. Aufl. (1930), S. 356. Fortschritte der Kolloidchemie, Dresden 1926, S. 12.

verursacht, welche gleich dem elektrokinetischen Potential ζ ist. Dabei ergibt sich, dass e und ζ hinsichtlich Grösse und Vorzeichen sich trotz der Verschiedenheit der Methoden gleich verhalten.

II. Die durch Bewegung einer Metallelektrode verursachte EMK. Die ältesten und fundamentalen Versuche stammen von E. BECQUEREL[1]). Danach werden Platten aus Platin, Gold, Kohle durch Schütteln in angesäuertem Wasser elektronegativ, Eisen, Blei, Zink elektropositiv. H. HELMHOLTZ[2]) hat die Erschütterungsströme an mit Sauerstoff oder Wasserstoff polarisierten Elektroden untersucht und auf Elektrokapillarität zurückgeführt.

Seitdem ist die Veränderlichkeit der EMK der DANIELL-Zelle durch Bewegung der Elektrode von manchen anderen Autoren festgestellt worden.

Durch eingehende Versuche habe ich bestimmte Gesetzmässigkeiten für Vorzeichen und Grösse des Effektes bei verschiedenen Metallen und Elektrolyten aufgefunden. Angestellt wurden die Versuche mit DANIELL-Zellen oder mit Konzentrationszellen, bei denen zwei gleiche Elektroden in denselben Elektrolyten tauchten (*Pt*, *Ag*, *Hg*, *Cu*, *Ni*, *Pb*, *Fe*, *Al*, *Zn* in Wasser oder Lösungen von H_2SO_4, HNO_3, *KOH* oder Salze der Elektrodenmetalle). Im folgenden teile ich diese Versuche mit.

Reines Wasser. Wenn die eine Elektrode einer Zelle Metall—Wasser—Metall geschüttelt wird, lädt sie sich positiv oder negativ. Negativ werden *Pt*, *Ag*, *Hg*, *Cu*, deren Lösungsdrucke kleiner sind als der des Wasserstoffes, positiv *Ni*, *Pb*, *Fe*, *Al*, *Zn*, die grössere Lösungsdrucke haben. Entsprechend dem Verhältnis des Lösungsdruckes zu dem des Wasserstoffes wächst die durch Bewegung verursachte EMK.

Saure Lösungen. Lösungen von H_2SO_4 oder HNO_3 zeigen das gleiche Verhalten wie reines Wasser; die Zahlenwerte sind fast die gleichen, abgesehen von *Pb* in HNO_3-Lösung.

In diesen Systemen liegt die elektromotorische Kraft e der Bewegung zwischen 0·1 und 0·01 Volt; ihr Vorzeichen ist dem der Ruhespannung ε entgegengesetzt. Grösse und Vorzeichen von e werden bestimmt durch die Lösungsdrucke des Metalls und des Wasserstoffs und das Kation der Lösung.

In der folgenden Tabelle ist dies dargestellt.

[1]) E. BECQUEREL, Ann. Chim. et Physique **44**, 401. 1855. Ferner KROUCHKOLL, J. Physique II, 8, 519. 1899. [2]) H. HELMHOLTZ, Wied. Ann. **11**, 737. 1880.

Metallelektrode	e-Werte in reinem Wasser Volt	e-Werte in 0·2 norm. H_2SO_4	e-Werte in 0·2 norm. HNO_3	ε[1])
Pt	— 0·095	— 0·023	— 0·014	—
Ag	— 0·033	— 0·015	— 0·045	+ 0·80
Hg	— 0·060	— 0·010	— 0·008	+ 0·86
Cu	— 0·026	— 0·010	— 0·010	+ 0·34
H	—	—	—	0·00
Ni	+ 0·010	+ 0·072	+ 0·054	— 0·22
Pb	+ 0·017	+ 0·042	— 0·008	— 0·12
Fe	+ 0·052	+ 0·062	+ 0·072	— 0·43
Al	+ 0·050	+ 0·075	+ 0·072	—
Zn	+ 0·120	+ 0·020	+ 0·045	— 0·76

Es wäre von Interesse, solche Messungen auch mit anderen Säuren durchzuführen. Nach MASHIMO[2]) werden *Pt* und *Cu* in verdünnter Salzsäure durch Bewegung negativ, nach EBBECKE[3]) lädt sich Eisendraht in Salzsäure oder Schwefelsäure beim Klopfen positiv, nach CHARMANDARJAN und PERWUSCHIN[4]) wird *Pt* beim Schütteln in Lösungen von H_2SO_4, HNO_3, HCl, $C_2O_4H_2$, H_4PO_3 negativ. Dies stimmt mit meinen Versuchen überein.

Für reines Wasser gilt näherungsweise $e = K \log \frac{P}{H}$, wo P den Lösungsdruck der Metallelektrode, H den des Wasserstoffs darstellt. ε wird positiv für $P > H$. Dagegen gilt für das Ruhepotential $\varepsilon = K \log \frac{p}{P}$, wo p der osmotische Druck des Metallkations ist. Hiernach haben also e und ε immer verschiedene Vorzeichen.

Enthält die Lösung Kaliumionen, so muss die geschüttelte Elektrode hiernach negativ werden; in der Tat laden sich in *KOH*-Lösung alle Metalle bei der Bewegung negativ. Die e-Werte liegen zwischen $-0{\cdot}005$ und $-0{\cdot}070$ Volt. (*Al* und *Ag* kehren während der Bewegung das Vorzeichen von e um.)

In Lösungen ihrer eigenen Salze laden sich alle Metalle beim Schütteln positiv. e wächst mit P und liegt zwischen $+0{\cdot}0004$ Volt für *Hg* in 0·2 norm. $HgNO_3$ und $+0{\cdot}040$ Volt für *Zn* in 0·2 norm. $ZnSO_4$.

---

[1]) ε-Potential von Elektroden gegen Lösungen ihrer Salze. Handb. d. Physik, Bd. XIII, S. 642. Berlin 1928. [2]) MASHIMO, Mem. Coll. Kyoto **2**, 341. 1917. [3]) U. EBBECKE, Pflüg. Arch. **211**, 511. 1926. [4]) M. O. CHARMANDARJAN und B. J. PERWUSCHIN, Z. Elektrochem. **36**, 248. 1930.

Enthalten die Lösungen fremde Kationen, so findet man auch Ausnahmen. In $CuSO_4$ werden *Ag* negativ, *Cu*, *Ni*, *Pb*, *Fe*, *Al*, *Zn* positiv, in $ZnSO_4$ werden *Ag*, *Cu*, *Ni*, *Al* negativ, *Pb*, *Fe* wie *Zn* positiv, in $NiSO_4$ werden *Cu*, *Pb*, *Pt* negativ. Im allgemeinen werden hier die Verhältnisse ziemlich verwickelt. Denn es werden auch chemische Reaktionen, Oxydationen und Reduktionen erfolgen und die Gashäute werden die Ionenkonzentrationen der Umgebung der Elektrode verändern (Ebbecke[1]), W. J. Müller und K. Konopicky[2])].

III. Die Grenzschicht Metall—Flüssigkeit. Zur Erklärung der Erscheinungen machen wir die Annahme[3]), dass an der Grenzstelle Metall—Flüssigkeit ausser der Helmholtzschen Doppelschicht eine andere Schicht besteht, in der die Konzentration ein Gefälle hat. Durch Bewegung wird dieses zerstört und die dadurch verursachte Änderung $\Delta\varepsilon$ des Ruhepotentials stellt die elektromotorische Kraft e der Bewegung dar.

Einfache thermodynamische Betrachtungen führten mich[4]) zu folgender Vorstellung. Taucht man ein Metall in die Lösung eines seiner Salze, so wird unmittelbar an der Grenze die Konzentration kleiner als aussen in der Lösung, bewegt man es dann, so kommt es mit der höher konzentrierten Lösung in Berührung und wird positiver.

Beim Eintauchen von *Pt*, *Ag*, *Hg*, *Cu* in Wasser oder eine Säure bildet sich unmittelbar an der Grenze eine höhere $H^{\cdot}$-Konzentration aus.

Bewegung der Elektrode muss sie dann negativer machen. Bei *Ni*, *Pb*, *Fe*, *Al*, *Zn* muss sich der umgekehrte Effekt zeigen.

Dass eine solche Übergangsschicht auftritt, erklärt sich aus dem Unterschiede der Lösungsdrucke des Elektrodenmetalls und des Metalls der in der Lösung enthaltenen Kationen. Diesem Unterschiede wirkt eine Diffusionskraft entgegen; halten sich beide Tendenzen das Gleichgewicht, so liegt eine Grenzschicht wie die die „diffuse Doppelschicht" nach Gouy[5]) vor.

IV. Die elektromotorische Kraft e der Bewegung und das elektrokinetische Potential ζ. Aus dem Vorstehenden ergeben sich deutliche Zeichen für einen Zusammenhang zwischen e und ζ.

---

[1]) Loc. cit. [2]) W. J. Müller und K. Konopicky, Ber. Wien. Akad. II B, 138, 707. 1929. [3]) St. Procopiu, Ann. Sc. Jassy 7, 225. 1912. Bl. Acad. Roumaine 3, 187. 4, 126. 1915. [4]) St. Procopiu, Ann. Sc. Jassy 7, 225. 1912. [5]) G. Ettisch, Elektrokinetik. Handb. d. Physik, Bd. XIII, S. 365. Berlin 1928.

Näheres findet man durch Vergleichung unserer Werte von e mit den aus Kataphoreseversuchen abgeleiteten von ζ.

Die folgenden Werte von ζ (in Volt) sind einer Arbeit von BURTON[1]) entnommen, nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Die dritte Reihe enthält meine e-Potentiale Metall—Wasser (in Volt).

Suspendiertes Metall in Wasser	ζ	e
Au	— 0·032	—
Pt	— 0·030	— 0·095
Ag	— 0·034	— 0·033
Cu (Hydroxyd?) . . .	+ 0·048	— 0·024
Bi	+ 0·016	—
Pb	+ 0·018	+ 0·017
Fe	+ 0·028	+ 0·052

Hiernach sind ζ und e bezüglich Grösse und Vorzeichen einander gleich. Die Ausnahme bei Kupfer erklärt sich wohl in Übereinstimmung mit BURTONS Ansicht durch Oxydation der Kolloidteilchen.

COEHN und SCHAFMEISTER[2]) haben ζ bei massiven Metallen nach Vorzeichen und relativer Gösse durch die Ablenkung isoliert aufgehängter Drähte im elektrischen Felde bestimmt. Vergleichen wir ihre Ergebnisse mit denen von BURTON und unseren e-Werten, so erhalten wir die folgende Tabelle, in der ε das Ruhepotential des Metalls gegen seine eigene Lösung bedeutet.

Suspendiertes Metall in Wasser	ζ aus kataphoretischen Messungen (BURTON)	ζ COEHN und SCHAFMEISTER	e	ε
Au	—	—		+
Ag	—	—	—	+
Pt	—	—	—	+
Hg			—	+
Mo		—		+
W		—		+
H				0
Ni			+	—
Pb	+	+	+	—
Fe	+	∓	+	—
Zn		+	+	—

[1]) BURTON, Phil. Mag. **11**, 440. 1906; **12**, 472. 1906; **17**, 583. 1909.
[2]) A. COEHN und O. SCHAFMEISTER, Z. physikal. Ch. **125**, 401. 1927.

Hieraus folgt, dass das kataphoretisch bestimmte ζ gleich dem durch Ablenkung gefundenen ist und das gleiche Vorzeichen wie e, das entgegengesetzte von ε hat, ferner, dass bei Metallen mit kleinerem Lösungsdruck als Wasserstoff (*Au*, *Ag*, *Hg*) ζ und e negativ sind, dagegen positiv bei den Metallen mit grösserem Lösungsdrucke als Wasserstoff (*Ni*, *Pb*, *Fe*, *Zn*).

Das ζ-Potential der Metalle in reinem Wasser lässt sich wahrscheinlich als $\zeta = + K' \cdot \log \frac{P}{H}$ darstellen, analog der elektromotorischen Kraft e, nur mit dem Unterschiede, dass der osmotische Druck der Ionen in der Formel nicht auftritt.

Was das Verhalten in anderen Medien betrifft, so weiss man nach Burtons kataphoretischen Versuchen und den direkten Messungen von Coehn und Schafmeister, dass die Ladung des Metalls gegen die Lösung der Konzentration der fremden Ionen antibat ist und bisweilen die Ladung des Metalls ihr Vorzeichen umkehrt. Diese Wirkung steigt mit der Wertigkeit der Ionen. Dieselbe Abhängigkeit von der Wertigkeit zeigen die elektrokinetischen Erscheinungen an der Grenze von Nichtleitern — wie Glas — gegen die Lösungen.

Im folgenden wollen wir den Einfluss von Konzentration und Wertigkeit der Ionen auf die elektromotorische Kraft e der Bewegung besprechen.

V. Ionenkonzentration und EMK der Bewegung von *Cu*- und *Zn*-Elektroden in Lösungen ihrer Salze.

Die Metalle wurden als Drähte in $CuSO_4$ bzw. $ZnSO_4$ von den Konzentrationen 0·0001 bis 0·1 norm. bewegt und gegen eine ruhende Elektrode in Kompensationsschaltung mittels Galvanometer oder Kapillarelektrometer gemessen. Bei steigender Konzentration ändert sich e bei Kupfer von dem negativen Werte in reinem Wasser durch Null (bei etwa 0·002 norm.) zu positiven Werten und passiert dann ein Maximum. Zink verhält sich ähnlich: Der in Wasser positive fällt bis zu einem Minimum bei 0·01 norm. $ZnSO_4$ und bleibt dann konstant positiv.

Diese Ergebnisse zeigen sich in Fig. 1 und 2. Zu ihrer Deutung ist das Verhalten von zwei Kationen heranzuziehen ($H^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ bzw. $Zn^{\cdot\cdot}$).

VI. Einfluss von fremden Ionen auf e (nach Messungen von V. Gheorghiu). Es wurde immer mit Kupfer oder Zink gearbeitet, als fremdes Kation wurde Kalium (als KCl, K_2SO_4, K_3PO_4, $K_4Fe(CN)_6$,

KOH, KH_2PO_4) gewählt. Die Konzentrationen variierten von 0·0001 bis 0·2 norm. K_3PO_4 verhält sich bekanntlich wie ein Hydrat, KH_2PO_4 wie eine Säure. Da der Lösungsdruck von Kalium grösser ist als der von Kupfer und Zink, so muss e, wenn es vom Lösungsdruck des Metalls der Elektrode und des Metalls des Zusatzkations abhängt, negativ werden, wie bei den edlen Metallen Cu, Ag, Hg in reinem Wasser. Die Versuche bestätigen dies in der Tat qualitativ für alle Konzentrationen, nur die Grösse des Effektes hängt vom Anion ab.

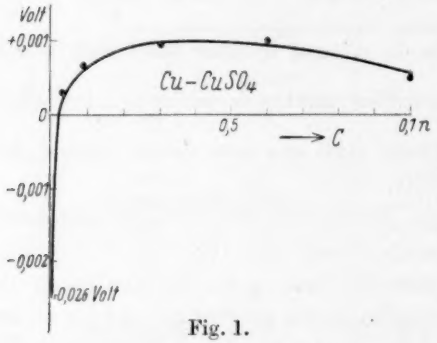


Fig. 1.

In dem sauren KH_2PO_4 ist e für Zink positiv (Zn—0·1 KH_2PO_4 gibt $e = +0{\cdot}05$ Volt), wie in Wasser oder Lösung von H_2SO_4 oder HNO_3.

Steigt die Konzentration von Null an, so gibt Kupfer in KOH einen anfänglich negativen Wert, der bis zu einem Maximum (bei 0·002 norm.) ansteigt und dann abfällt, um von etwa 0·05 norm. an fast konstant negativ zu bleiben.

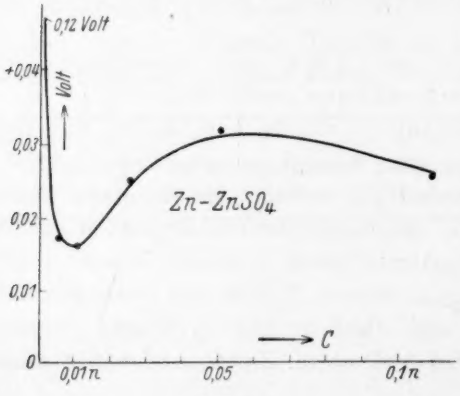


Fig. 2.

Zink dagegen ist anfangs positiv, kehrt bei 0·05 norm. das Vorzeichen um, passiert bei 0·01 norm. bis 0·02 norm. ein negatives Maximum und wird dann konstant negativ (Fig. 3).

Die sofort nach dem Eintauchen gemessenen Werte von e (in Fig. 3 mit i bezeichnet) sind meist positiver als die etwa 15 bis 30 Minuten später gefundenen (f in Fig. 3). Alle anderen, nicht in Fig. 3 verzeichneten Kurven beziehen sich auf die H-Werte.

Kupfer in Kaliumlösungen (Fig. 4). Mit steigender Konzentration der Kaliumsalze ändert sich e vom negativen Werte für Wasser

an zu positiven Zahlen, passiert zwischen 0·002 und 0·005 norm. ein Maximum und wird dann konstant negativ. Das Maximum ist um so geringer, je höher die Wertigkeit des Anions ist (vgl. KCl, K_2SO_4, K_3PO_4 in Fig. 4). Bei grossen Konzentrationen wird e negativ, um so mehr, je höherwertig das Anion ist. K_3PO_4 und KOH ergeben fast

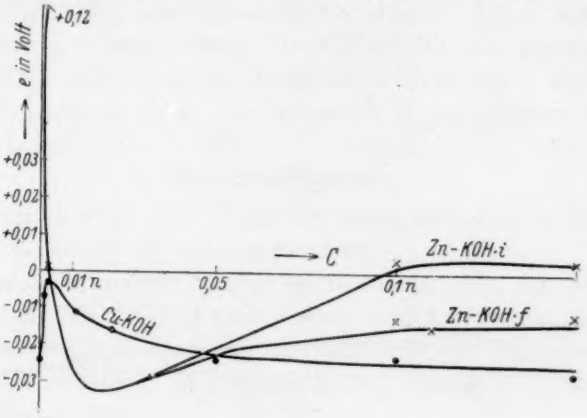


Fig. 3.

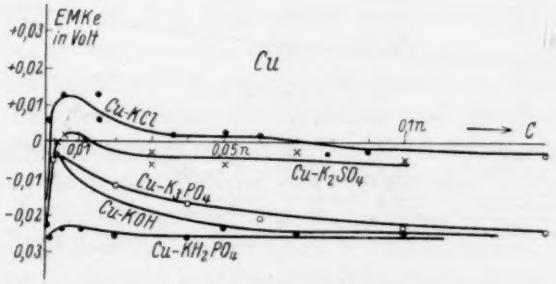


Fig. 4.

identische Kurven, weil K_3PO_4 sich wie ein Hydrat verhält. Die Werte für $K_4Fe(CN)_6$ sind sehr ungleichmässig und schwer zu messen.

Zink in Kaliumlösungen (Fig. 5, Konzentration als Abszisse, e in Volt als Ordinate) zeigt wie Kupfer Änderung von e mit steigender Konzentration; bei etwa 0·01 norm. wird ein Minimum passiert, das mit steigender Wertigkeit des Anions flacher wird. Bei grossen Konzentrationen wird oder bleibt e negativ, um so mehr, je höherwertig das Anion ist.

In KH_2PO_4 ist e positiv, weil dieses Salz schwach sauer ist und Zink in Säurelösungen positive e-Werte hat.

Demnach erhält man bei Kupfer wie bei Zink in hinreichend hohen Konzentrationen der Kaliumsalze negative Werte für e, deren Zahlengrösse von der Anionwertigkeit abhängen.

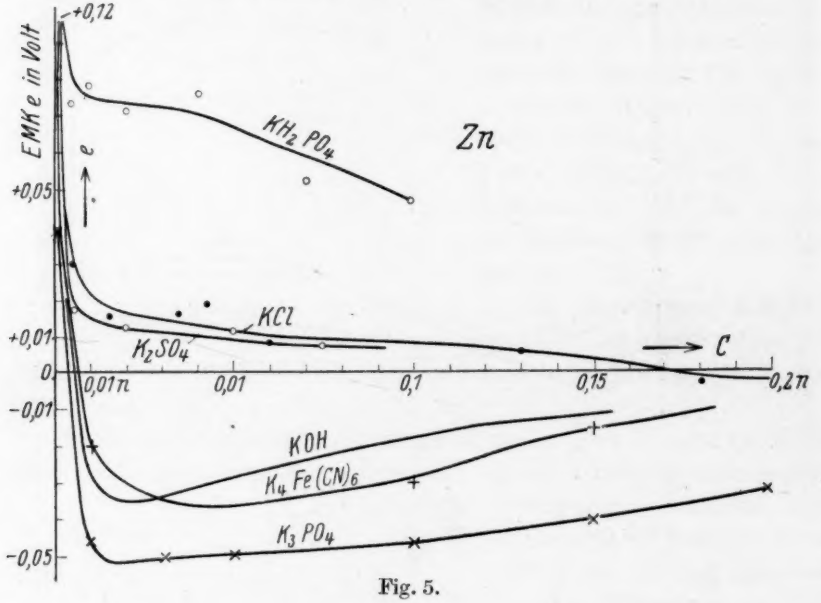


Fig. 5.

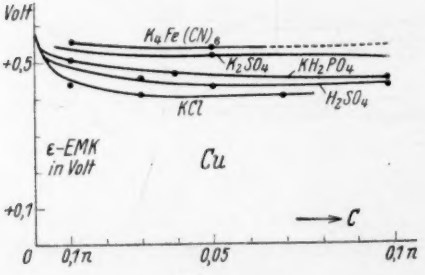


Fig. 6.

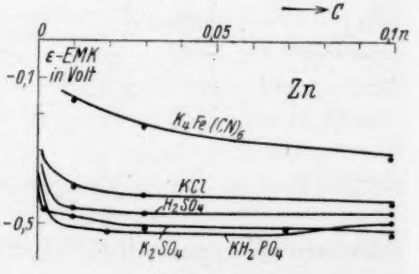


Fig. 7.

Alle diese Beobachtungen: starke Änderung von e mit der Konzentration, die sogar das Vorzeichen umkehrt, Erreichung eines Extremwertes bei bestimmter Konzentration und Wertigkeitseinfluss des anwesenden Anions, entsprechen dem Verhalten des elektrokinetischen Potentials, nicht aber dem des Ruhepotentials. Um dies

noch sicherer festzustellen, haben wir unter sonst gleichen Bedingungen dieses Ruhepotential ε (Metallösung) bestimmt.

Das Resultat zeigen Fig. 6 und 7. Die Elektroden in ihren Lösungen sind gegen die Kaliumdezinormalelektrode geschaltet. Die durch Umrechnung auf die Normalwasserstoffelektrode (mittels Addition von 0·337 Volt) erhaltenen Zahlen sind in Fig. 6 und 7 dargestellt. Die unsicheren Werte für $K_4Fe(CN)_6$ sind gestrichelt gezeichnet. Man sieht, dass das NERNSTsche Potential ε weder einen Extremwert passiert, noch mit steigender Konzentration sein Vorzeichen umkehrt.

Zusammenfassung.

1. Durch Bewegen der Elektrode einer galvanischen Zelle wird eine elektromotorische Kraft e verursacht.

2. Diese ist bei reinem Wasser negativ für *Pt*, *Hg*, *Ag*, *Cu*, positiv für *Ni*, *Pb*, *Al*, *Fe*, *Zn* und nach Grösse und Vorzeichen gleich dem aus Kataphoresemessungen als elektrokinetisches Potential gefundenen. Das Vorzeichen ist entgegengesetzt dem des Ruhepotentials derselben Elektrode.

3. Diese elektromotorische Kraft e ist für Säuren nach Grösse und Vorzeichen gleich der für reines Wasser.

4. Bei Kupfer und Zink in Lösungen ihrer Salze, oder in Kaliumsalzlösungen mit verschiedenen Anionen, ändert sich e mit der Konzentration und ergibt ein Maximum oder Minimum, bisweilen auch Umkehrung des Vorzeichens. Die Extrema und der Grenzwert für hohe Konzentrationen hängen von der Anionwertigkeit ab.

Dasselbe findet man für das elektrokinetische Potential, nicht aber für die Ruhespannung der Metalle.

5. Es folgt, dass die an bewegten Metallelektroden auftretende EMK sich ebenso verhält wie das elektrokinetische Potential.

Jassy, Laboratorium für Elektrizität.

Bücherschau.

Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Theoretische Grundlagen und praktische Ausführung, von Dr. Fritz Feigl, Privatdozent an der Universität Wien. VII + 387 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1931. Preis brosch. RM. 26.40, geb. RM. 28.—.

Es ist noch nicht lange her, dass die Mehrzahl der Chemiker die analytische Chemie für ein abgeschlossenes Wissensgebiet ansah, in dem zwar noch eine Verbesserung der Methoden, aber kaum prinzipiell Neues zu erwarten war. Das hat sich in letzter Zeit gründlich geändert. Der überraschende Ausbau der Mikrochemie, die Massenspektrographie, die Potentiometrie seien als Beispiele dafür angeführt, dass die analytische Chemie eine lebhafte Entwicklung genommen hat. Das Feiglsche Buch ist ein neuer Markstein auf diesem Wege. Das „Tüpfeln", diese alte Halbmikromethode, deren Anwendung früher auf wenige Fälle beschränkt war, erweist sich als wertvollstes Hilfsmittel nicht nur zur gelegentlichen Erkennung eines oder des anderen Elementes, sondern ist auf dem Wege, fast schon am Ziel, den ganzen bisherigen Gang der qualitativen Analyse zu ersetzen.

Die alten Begriffe, deren sich die analytische Chemie zu bedienen pflegte, hätten nicht ausgereicht, einen so raschen Fortschritt zu erzielen. Neue Anschauungen erst haben das Feld dafür freigemacht. So ergibt es sich, dass das Feiglsche Buch zu einem erheblichen Teil, fast einem Drittel seines Umfanges, diese neuen Dinge theoretisch behandelt und in ihrer Beziehung zur analytischen Chemie darzulegen sucht. Das ist dem Autor so vorzüglich gelungen, dass der Leser, auch wenn er dem Endziel, der Tüpfelanalyse, fernsteht, mit dem grössten Genuss den spannend geschriebenen Darlegungen Feigls folgen wird. Es wird hier eine so grosse Anzahl früher kaum beachteter Tatsachen in einen interessanten Zusammenhang gebracht, und es werden soviel merkwürdige und wissenswerte Tatsachen ans Licht gezogen, dass jeder Chemiker zahlreiche Anregungen und Belehrungen darin finden wird. Solche Dinge finden sich besonders in den Abschnitten über die „Maskierung von Reaktionen und deren chemische Auswertung", sowie über das Gegenteil davon: „die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Verbindungen" und über die „induzierten Reaktionen", Dinge, an deren experimentellem Ausbau der Autor ja besonders beteiligt war. Auch der Abschnitt über die „spezifische Wirksamkeit organischer Verbindungen als Folge bestimmter Atomgruppen" ist weit über das rein Analytische hinaus von Interesse. Gleiches gilt für den über die „Löslichkeitsbeeinflussung durch Gruppenwirkung".

Im speziellen Teil werden dann alle Elemente nacheinander nach ihren Tüpfelreaktionen behandelt und abgesehen vom besonderen Zweck ist dieser Teil eine Fundgrube für interessante Einzelreaktionen, wie sie bisher noch in keinem Lehrbuch zusammengestellt sind und von denen viele auch in der Makroanalyse mit grossem Vorteil verwendet werden könnten. An diesen Teil schliessen sich einige Analysengänge, mit Hilfe deren man durch Tüpfeln vollständige qualitative Analysen durchführen kann. Den Beschluss bilden Anwendungen von Tüpfelreaktionen für Reinheitsprüfungen sowie eine tabellarische Übersicht der Erfassungsgrenzen solcher Reaktionen.

Weil man dem lebhaft geschriebenen und stilistisch ausgezeichneten Buch das warme Interesse des Autors an seinem Gegenstand anmerkt, wird der Leser rasch in seinen Bann geschlagen und es ist nur zu wünschen, dass das Buch trotz seines anfangs etwas entlegen scheinenden Gegenstandes von vielen zur Hand genommen werde. *Fritz Ephraim.*

Geochemie in ausgewählten Kapiteln, von W. J. VERNADSKY, autorisierte Übersetzung aus dem Russischen von Dr. E. KORDES. 370 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis brosch. RM. 23.—, geb. RM. 25.—.

Nimmt man heute ein Lehrbuch über „Geochemie" zur Hand, so denkt man dabei in erster Linie an die grundlegenden geochemischen Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT, der, gestützt auf die Ergebnisse exakter physikalisch-chemischer Experimentaluntersuchungen, die geochemische Verteilung der Elemente und ihrer Verbindungen unter einigen wenigen grossen Gesichtspunkten zusammenzufassen und in überzeugender Weise klarzustellen vermocht hat.

Das vorliegende Werk von VERNADSKY behandelt diese neue Wissenschaft (oder einen Teil derselben) von einem völlig anderen Standpunkt aus; einem Standpunkt, den man vielleicht schon durch die Wahl der Überschrift genauer hätte präzisieren können. Klänge das Wort nicht so befremdlich, dann schiene dem Ref. der Ausdruck „Biogeochemie" den Inhalt des Buches wesentlich besser zu kennzeichnen als das Wort „Geochemie". Der überwiegende Inhalt des höchst anregenden, manchmal direkt aufregenden Werkes handelt von dem Einfluss der Lebensvorgänge auf die Verteilungsprozesse (Migration) der chemischen Elemente in unserer Erdkruste. „Die Entwicklungsgeschichte der Elemente lässt sich nur verstehen, wenn man den Einfluss der Organismen mit berücksichtigt. Im Grunde wird die gesamte Chemie der Erdrinde vom Einfluss der lebenden Substanz erfasst. Diese reguliert bei fast allen Elementen ihre chemische Migration in der Erdrinde." „99 Gewichtsprozent der Erdrinde stehen hinsichtlich ihrer geochemischen Verhältnisse unter dem Einfluss des Lebens."

Wir kennen nach VERNADSKY mindestens 17—19 chemische Elemente, die in der lebenden Substanz angereichert werden. Neben den schon lange bekannten Eisen- und Manganbakterien hat man seit kurzem Strontium- und Barium-, Magnesium- und Zinkorganismen kennen gelernt. Dabei treten diese „Sammler"-organismen bestimmter chemischer Elemente keineswegs selten auf; sie bilden beträchtliche Massen und spielen im Haushalt der Natur eine ansehnliche Rolle, vor allem in dem ungeheuren Lebensreservoir der Ozeane.

Besonders besprochen ist die Geochemie des Mangans, des Siliciums und vor allem des Kohlenstoffs in der belebten und unbelebten Natur. Fast 100 Seiten werden diesem wichtigsten unter den „organogenen" Elementen gewidmet.

Ein ausführliches Schlusskapitel handelt von den radioaktiven Elementen in der Erdrinde.

834 Literaturangaben und Anmerkungen zeugen von einer fast beispiellosen Kenntnis der historischen Entwicklung aller irgendwie zum Thema gehörenden Probleme. Vermutlich werden manche der vorgebrachten Ansichten im Laufe der Zeit eine Einschränkung oder Umdeutung erfahren müssen. Trotzdem wird die Lektüre dieses von KORDES klar und flüssig übersetzten Werkes allen Chemikern Gewinn und Genuss bringen und sie zum Nachdenken anregen. *Otto Hahn.*

Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung, von E. Rupp. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Band IX, S. 79—122. Verlag Julius Springer, Berlin 1930.

Der Bericht stützt sich auf etwa 70 der wichtigsten experimentellen Arbeiten über Elektronenbeugung (bis Anfang 1930). In der einleitenden kurzen Darstellung der zeitlichen Entwicklung dieses Zweiges der Elektronenphysik vermisst man vielleicht den Hinweis auf den Zusammenhang des Beugungsphänomens mit dem Ramsauer-Effekt und die Erwähnung der Untersuchungen der Streuung langsamer Elektronen an einzelnen Gasatomen (Dymond, Harnwell, Arnot). Allerdings ist erst in allerletzter Zeit (vgl. z. B. F. L. Arnot, Pr. Roy. Soc. **130**, 655. 1931) das Hervortreten des typischen Beugungsphänomens bei diesen letzteren Versuchen herausgearbeitet worden. Im einzelnen wird dann behandelt die von Rupp bewiesene Beugung langsamer Elektronen am mechanisch geritzten Gitter, dem elementarsten Nachweis der Wellennatur des Elektrons. Beugungsversuche an Kristallgittern, wie sie gekennzeichnet sind durch die Namen G. P. Thomson, Davisson-Germer, Rupp und Kikuchi sind der experimentellen Methodik und den Ergebnissen nach dargestellt, worauf dann ausführlicher auf die Frage des bei Versuchen mit langsamen Elektronen in Form des Brechungsindex auftretenden inneren Gitterpotentials eingegangen wird. Kurz werden noch besprochen Fragen des Atomformfaktors, der Elektronenbeugung am Einzelmolekül, der Geschwindigkeitsverteilung der gebeugten Elektronen und die besonders wichtige Untersuchung der allein den wenig tief eindringenden Elektronen zugänglichen Oberflächenschichten. Ein wohl vollständiges Literaturverzeichnis beschliesst den besonders zur ersten Orientierung ausgezeichnet geeigneten Artikel. *R. Wierl.*

Der Nutzglimmer, Natur, Vorkommen, Gewinnung, Verwendung, von H. Mohr. XI + 275 Seiten mit 3 Beilagen u. 63 Abbildungen. Gebr. Borntræger, Berlin 1930. Preis geh. RM. 27.—, geb. RM. 29.—.

Die vorliegende Monographie über den technisch verwertbaren Glimmer ist eine sehr erwünschte Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der verschiedenen Glimmermineralien, soweit sie technische Verwertung tatsächlich finden, aber auch ihrer natürlichen Vorkommen auf Lagerstätten, ihrer Aufarbeitung und der wirtschaftlichen Gesichtspunkte, die ihre praktische Anwendung kennzeichnen. Es ist besonders vom Standpunkt des praktischen Geologen ein ausserordentlich wertvolles Material zusammengetragen über den Charakter der Lagerstätten und der bergbaulichen Eigenart der Gewinnung dieser so wichtigen Mineralgruppe, die heute in der Elektrotechnik als unentbehrlich bezeichnet werden muss. Die genetischen Fragen, die sich aus dem Charakter der Lagerstätten ergeben, sind in petrologischem Sinne eingehend diskutiert. Das Buch bietet nicht nur dem Praktiker, der die Glimmer als Rohmaterialien kennenzulernen bestrebt sein muss, eine grosse Fülle höchst erwünschter Informationen, sondern auch dem Mineralogen und Petrologen reiches Material zur Orientierung über die Zusammenhänge zwischen der Genese und den Eigenschaften der einzelnen Vorkommen. Der Verfasser, H. Mohr, ist selbst als erfolgreicher praktischer Geologe während der Kriegszeit bei der Auffindung neuer wertvoller Glimmervorkommen in den Ostalpen tätig gewesen.

W. Eitel.

Handbuch der Mineralchemie, von C. Doelter und H. Leitmeier. Band IV, Lieferung 20 und 21 (Bogen 41—50 und 51—60). Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930. Preis geh. je RM. 8.—.

Die 20. Lieferung bringt einleitend einen Nachruf auf den kürzlich verstorbenen Begründer des Monumentalwerkes, C. Doelter, in welchem seine umfassenden Verdienste um die Entwicklung einer exakten physikalisch-chemischen Mineralogie gewürdigt werden. Im wesentlichen wird der Inhalt des Heftes bestimmt durch den weit angelegten Beitrag von R. Kötschau über das Erdöl, seine Bildung, die Charakteristik seiner Lagerstätten, die verschiedenen Petroleumtypen und die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Erdöle. Auch die mit den Erdölvorkommen verbundenen Stoffe, wie Erdwachs, Asphalte, die Erdgase usw., werden eingehend berücksichtigt. Vor allem aber interessiert vom physikalisch-chemischen Standpunkt die Darlegung der Grundlagen der verschiedenen Hypothesen für die Entstehung des Petroleums. Es wird eingehend auf die älteren Anschauungen und Versuche von Engler hingewiesen, dann aber auch werden die Beobachtungen von Kobayashi und ganz besonders die Theorien von Fr. Fischer über die „Synthol"synthesen ausführlich gewürdigt. Die Auffindung der katalytischen Erdölbildung aus Wassergas unter niedrigen Drucken wird geradezu als ein Wendepunkt in der Geschichte der Chemie des Erdöls bezeichnet, als Grundlage einer Theorie, die sowohl der anorganischen, wie auch der organisch-biologischen Seite des gesamten Problems gerecht wird. Neben den mehr speziell-technologischen Einzelheiten, welche die Ausführungen über die Erdöltypen, sowie die Vorkommen selbst vorwiegend ausmachen, sind die interessanten Hinweise auf die optische Aktivität vieler Öle und die Kristallstruktur der höheren Kohlenwasserstoffe in den Paraffinen nicht unterlassen, sowie eine grosse Zahl calorimetrischer Daten. Besonders interessant vom Standpunkt der Erforschung der heterogenen Katalyse sind auch die zahlreichen Beobachtungen über die Oxydation der Öle in Anwesenheit von Metallen und aktiven Oxyden (vgl. z. B. die Arbeiten von Evers und R. Schmidt über die Alterung der Mineralöle).

Die 21. Lieferung bringt in direktem Anschluss zunächst die wenigen organischen Sauerstoffsalze der Whewellit-, Mellit- und Doppleritgruppe (bearbeitet von L. Schmid und C. Doelter). Doelter geht alsdann über zu den sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen des Typus des Fichtelits, des Ozokerits und dergleichen. Unter den sauerstoffhaltigen Stoffen ohne Salzcharakter interessiert vor allem der breit angelegte Artikel von L. Schmid über den Bernstein. Allein die Literaturzusammenstellung von über 600 Arbeiten macht diese Arbeit höchst wertvoll; sie dürfte als die beste gegenwärtig vorhandene Monographie der Bernsteinliteratur vom chemischen und physikalischen Standpunkte gelten. Nicht nur über das Vorkommen und die Eigenschaften des Bernsteins sind die Angaben höchst vollständig, sondern es enthält der Artikel auch eine Darstellung der Verarbeitungsmethoden des Bernsteins, wie sie in dieser Vollständigkeit wohl noch nirgends vorgelegen hat. Die so wichtige Herstellung des Pressbernsteins ist eingehend beschrieben. Als Anhang an diesen grossen Artikel sind auch einige dem Bernstein mehr oder weniger verwandte Harzarten angeführt, die gelegentlich in der mineralogischen Literatur erwähnt wurden. *W. Eitel.*

Eingegangene Bücher.

v. Klüber, H., Das Vorkommen der chemischen Elemente im Kosmos. Mit 12 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1931. Brosch. RM. 18.—, geb. RM. 20.—.

March, A., Die Grundlagen der Quantenmechanik. 2. Aufl. Mit 6 Figuren im Text. (Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1931.) Brosch. RM. 24.—, geb. RM. 26.—.

Nernst, W. und Schoenflies, A., Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 11., von W. Nernst und W. Orthmann neubearbeitete Aufl. Mit 108 Figuren. (R. Oldenbourg, München und Berlin 1931.) Brosch. RM. 18.—, geb. RM. 20.—.

Stark, Joh., Atomstrukturelle Grundlagen der Stickstoffchemie. Mit 93 Figuren. (Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1931.) Brosch. M. 3.90.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von J. J. Bikerman

„Eine Hypothese betreffend den Quellungsdruck"

Z. physikal. Ch. (A) **151**, 129. 1930 ist folgendes zu berichtigen:

S. 129, Formel (3) statt $\frac{8l^3}{3}$ lies $\frac{8l^3}{3\sqrt{3}}$.

S. 130, Formel (4) und (6) statt $3\,kT$ lies $3\sqrt{3}\,kT$,

S. 130 Zeile 2 von unten statt $1{\cdot}1 \cdot 10^7$ lies $0{\cdot}9 \cdot 10^7$.

S. 134 Zeile 6 von unten statt $3\,kT$ lies $3\sqrt{3}\,kT$.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.